

MAURA HARUMI SUGAI

MODELAGEM MATEMÁTICA DE COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DE
FOTOBIORREATORES TUBULARES PARA CULTIVO DE MICROALGAS

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. David Alexander Mitchell

Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

CURITIBA
2012

Sugai, Maura Harumi

Modelagem matemática de coluna de gaseificação de
fotobiorreatores tubulares para cultivo de microalgas / Maura Harumi
Sugai. – Curitiba, 2012.

222 f. : il.; tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: David Alexander Mitchell

Co-orientador: Luiz Fernando de Lima Luz Jr.

1. Microalga - Biorreatores. 2. Biomassa. I. Mitchell, David
Alexander. II. Luz Jr., Luiz Fernando de Lima. III. Título.

CDD 660.62

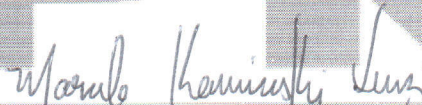
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Aos vinte e quatro dias do mês de fevereiro de 2012, no Auditório Superior do Prédio de Engenharia Química no Centro Politécnico – UFPR foi instalada pelo Prof. Dr. David Alexander Mitchell, professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, a Banca Examinadora para a trigésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, foi constituída pelos professores doutores: David Alexander Mitchell (PPGEQ/UFPR); Marcelo Kaminski Lenzi (PPGEQ/UFPR) e Agenor Furigo Junior (PosENQ/UFSC). Às 14h00min, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **Maura Harumi Sugai** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“Modelagem Matemática de Coluna de Gaseificação de Fotobiorreatores Tubulares para Cultivo de Microalgas”**. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 24 de fevereiro de 2012.



Prof. Dr. David Alexander Mitchell
(PPGEQ/UFPR) – Orientador



Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi
(PPGEQ/UFPR) – Membro Titular Interno



Prof. Dr. Agenor Furigo Junior
(PosENQ/UFSC) – Membro Titular Externo

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer às pessoas que estiveram presentes na minha vida no período do desenvolvimento deste trabalho, pois contribuíram direta ou indiretamente ao meu crescimento profissional e pessoal. Sou grata também aos alunos que tive até hoje, pois através deles descobri o prazer em ensinar, o que me motiva nesta jornada.

Agradeço aos meus amigos e colegas pela companhia, por ouvirem meus desabaços, pelos momentos de distração e também pela presença nas apresentações de seminários e de defesa. Agradeço especialmente à Alessandra, à Daniele, ao Enrico, ao Felipe e ao Wellington.

À minha família e aos meus amigos de longa data, serei eternamente grata pelo apoio incondicional nas várias etapas da minha vida e em todas as minhas decisões. Em especial, agradeço ao Bruno, pela compreensão, pela paciência sem limites e pelo encorajamento constante.

Sou grata ao professor David A. Mitchell, pelos ensinamentos, pelos conselhos e experiências trocadas, pela confiança depositada em mim, pelo incentivo e por ser um exemplo a ser seguido.

Ao professor Luiz Fernando de Lima Luz Jr., sou grata pelo apoio e pelas sugestões ao longo do trabalho. Aos demais professores do PPGEQ, agradeço pelos ensinamentos que foram além dos conceitos da engenharia química. À Cintya e ao professor Marcelo K. Lenzi, sou grata pelas conversas, pela motivação, pela confiança depositada em mim e, principalmente, pela dedicação ao PPGEQ.

Agradeço ao professor José V. C. Vargas e ao professor André B. Mariano, pela oportunidade em participar do NPDEAS e pelo aprendizado neste período.

Aos membros da banca, professor Agenor Furigo Jr. e professor Marcelo K. Lenzi, e ao professor Márcio J. Rossi, agradeço pelas contribuições ao trabalho.

Agradeço à CAPES e ao Ministério de Educação, pelo apoio financeiro.

RESUMO

O cultivo de microalgas em fotobiorreatores fechados possibilita a obtenção de elevada produtividade de biomassa por área ocupada, melhor controle dos parâmetros de processo e controle da contaminação por outros micro-organismos, porém ainda é pouco utilizado em larga escala devido à ausência de um projeto ideal para o equipamento. O dimensionamento do fotobiorreator pode ser realizado através da modelagem matemática dos parâmetros que apresentam maior influência sobre o crescimento das microalgas: intensidade luminosa e concentrações de O_2 e CO_2 dissolvidos. O objetivo do presente trabalho é propor um modelo matemático para a concentração de O_2 e CO_2 na fase gasosa e na fase líquida da coluna de gaseificação de um fotobiorreator tubular, o compartimento do fotobiorreator no qual ocorre a transferência de massa gás-líquido. O modelo proposto considerou uma fase líquida composta de água pura, sem microalgas, mas, apesar disso, foi validado com dados experimentais da literatura, obtidos durante o cultivo de microalgas. O efeito da salinidade do meio sobre o resultado do modelo foi estudado e observou-se que, considerando meio com biomassa e salinidade próxima à da água do mar, o fornecimento de carbono pode ser de 19% a 38% menor do que o estimado considerando apenas água, dependendo da altura da coluna. Por outro lado, a remoção de O_2 é pouco alterada. O efeito dos erros das estimativas do *holdup* do gás e do coeficiente global de transferência de massa (k_La) sobre a previsão do modelo também foi avaliado, e verificou-se que tanto o fornecimento de CO_2 quanto a remoção de O_2 experimentais devem ser inferiores aos valores obtidos na simulação, em até 50%. O estudo da resposta do modelo às variações dos parâmetros de processo também foi realizado. Ao simular o sistema com velocidade superficial da fase líquida maior, observou-se um aumento inicial da absorção de CO_2 seguido de um declínio. Por outro lado, ao aumentar o pH, a velocidade superficial gasosa ou a fração molar de CO_2 no ar de entrada, houve apenas o aumento da absorção de CO_2 . Em pH 7,5, a influência da temperatura foi conforme o esperado: houve redução da absorção de CO_2 com o aumento da temperatura. Entretanto, para pH 9,0 e 10,5, a absorção de CO_2 foi maior em temperaturas superiores, porque o aumento do k_La compensou a diminuição da solubilidade do gás. Por fim, foram feitas simulações a fim de propor modificações na atual coluna de gaseificação do fotobiorreator do Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Energia Auto-Sustentável (NPDEAS) e, assim, obter maior produtividade de biomassa. Nesta análise, constatou-se que, para obter a produtividade desejada no fotobiorreator do NPDEAS, de $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, é necessário aumentar o número de colunas de gaseificação e utilizar ar enriquecido com CO_2 oriundo do tri-gerador instalado na planta. Entretanto, apenas com o modelo proposto neste trabalho, não é possível realizar um dimensionamento apropriado da coluna de gaseificação. Devido às interações entre a coluna de gaseificação e o compartimento de cultivo, é necessário um modelo mais completo para o fotobiorreator, que considere pelo menos a intensidade luminosa no interior do fotobiorreator e seu efeito sobre a velocidade de crescimento da microalga.

Palavras-chave: Fotobiorreator. Coluna de gaseificação. Microalgas. Modelagem matemática. Transferência de massa. Dióxido de carbono. Oxigênio.

ABSTRACT

The cultivation of microalgae in closed photobioreactors enables high biomass productivity per occupied area, improved control of process parameters and control of contamination by other microorganisms, however, it is rarely used at large scale due to the lack of an ideal photobioreactor design. The design of a photobioreactor can be guided by a mathematical model that considers the parameters that most influence the growth of microalgae: light intensity and the concentrations of dissolved O_2 and CO_2 . The objective of the present work is to propose a mathematical model for the O_2 and CO_2 concentrations in the gas and liquid phases of a gas transfer column of a tubular photobioreactor. Although the model considers a liquid phase composed of pure water, without the microalgae, it was validated using experimental literature data from algal cultures. The effect of medium salinity was studied by considering the characteristics of a sea water-based medium with biomass, and it was observed that the absorption of CO_2 within the gas transfer column may be 19% to 38% less than the value estimated using the properties of pure water, depending on the height of the column. O_2 removal, on the other hand, is hardly altered by the presence of salts or biomass. The effect of estimation errors in gas holdup and the global mass transfer coefficient (k_La) on the predicted results was also evaluated, and it was verified that experimental values of CO_2 absorption, as well as O_2 removal, may be up to 50% lower than values predicted by the model. The sensitivity of the predictions of the model to the values of key process parameters was also evaluated. With increasing values of the liquid superficial velocity, the efficiency of CO_2 mass transfer first increased, but then fell. On the other hand, increases in pH, gas superficial velocity or CO_2 molar fraction in the inlet gas improved CO_2 mass transfer over the ranges studied. At pH 7.5, the influence of temperature was as expected: higher temperatures reduced CO_2 absorption. At pH 9.0 and 10.5, however, CO_2 absorption was higher at higher temperatures, because the increase in k_La more than compensated for the decrease of solubility of the gas. Finally, simulations were carried out in order to propose modifications to the current gas transfer column of the photobioreactor of the Center for Research and Development of Sustainable Energy of UFPR, aiming to achieve a productivity of $1.5 \text{ kg m}^{-3} \text{ day}^{-1}$. These analyses indicated that, in order to achieve this productivity, it is necessary to increase the number of gas transfer columns and to use air enriched with CO_2 from the generator installed at the Center. However, the model developed in the current work is not a complete tool for the design of the gas transfer column: Due to the interactions between this column and the solar collector of the photobioreactor, it is necessary to develop a complete model for the photobioreactor that includes, at the very least, the light intensity in the interior of the photobioreactor and its effect on the growth rate of the microalgae.

Keywords: Photobioreactor. Gas transfer column. Microalgae. Mathematical modeling. Mass transfer. Carbon dioxide. Oxygen.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESPÉCIES DE MICROALGAS: (a) <i>Chlorella</i> sp.; (b) <i>Scenedesmus quadricauda</i> ; (c) <i>Spirulina</i> ssp.	21
FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DO RE-APROVEITAMENTO ENERGÉTICO E MATERIAL DO PRÉDIO SEDE DO NPDEAS.....	26
FIGURA 3 - VELOCIDADE ESPECÍFICA DE CRESCIMENTO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE LUMINOSA.....	32
FIGURA 4 - CULTIVO DE MICROALGAS EM (a) TANQUE ABERTO, (b) FOTOBIORREATOR DO TIPO COLUNA E (c) FOTOBIORREATOR DO TIPO PLACAS PLANAS	35
FIGURA 5 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM FOTOBIORREATOR TUBULAR E SEUS COMPARTIMENTOS	38
FIGURA 6 - FOTOBIORREATOR TUBULAR DESENVOLVIDO PELO NPDEAS/UFPR.....	40
FIGURA 7 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE FOTOBIORREATOR TUBULAR (a) HELICOIDAL E (b) EM FORMATO ALFA	41
FIGURA 8 - FOTOGRAFIA DO FOTOBIORREATOR TUBULAR DA EMPRESA ALGATECH PARA A SEGUNDA ETAPA DE PRODUÇÃO DE ASTAXANTINA	50
FIGURA 9 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FOTOBIORREATOR TUBULAR DESENVOLVIDO POR MOLINA <i>et al.</i> (2001).....	51
FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE DE MASSA E REAÇÕES REFERENTES À FASE LÍQUIDA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO ...	53
FIGURA 11 - REGIMES DE ESCOAMENTO PRESENTES EM ESCOAMENTO ASCENDENTE DE MISTURA DE GÁS E LÍQUIDO	64
FIGURA 12 - RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA FASE GASOSA AO SÍTIO DE REAÇÃO NO INTERIOR DA CÉLULA	66
FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DOS PROCESSOS PRESENTES NA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DE FBR TUBULAR DURANTE A FOTOSSÍNTESE	73
FIGURA 14 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DOS PROCESSOS	74
FIGURA 15 - REAÇÕES QUE PODEM OCORRER APÓS A SOLUBILIZAÇÃO DO CO ₂ EM SOLUÇÃO AQUOSA	77
FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO PROPAGADO SOBRE OS PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	82
FIGURA 17 - GRÁFICO PARA A DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO ϕ_L DA EQUAÇÃO DA PERDADE DE CARGA EM SISTEMA BIFÁSICO DE LOCKHART E MARTINELLI (1949).....	90
FIGURA 18 - FLUXOGRAMA ADOTADO PARA A ESCOLHA DO <i>HOLDUP</i> DO GÁS, COM BASE NA PROPOSTA DE SCHLEGEL <i>ET AL.</i> (2010)	96

FIGURA 19 - CLASSIFICAÇÃO DOS REGIMES DE ESCOAMENTO REFERENTES AOS DADOS DE RUBIO <i>ET AL.</i> (1999) E HALL <i>ET AL.</i> (2003), COM BASE NA EQUAÇÃO DE TAITEL <i>ET AL.</i> (1980, CITADA POR MCQUILLAN E WHALLEY, 1985)	98
FIGURA 20 - GRÁFICO DE RESÍDUOS REFERENTE ÀS CORRELAÇÕES DO <i>HOLDUP</i> DO GÁS DE SCHLEGEL <i>ET AL.</i> (2010), NICKLIN (1962), DIX (CODDINGTON e MACIAN, 2002) E ROUHANI E AXELSSON (1970), PARA OS DADOS DE (a) RUBIO <i>ET AL.</i> (1999) E (b) HALL <i>ET AL.</i> (2003).....	101
FIGURA 21 - ANÁLISE DA VALIDADE DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE <i>HOLDUP</i> E $k_L a$ DE RUBIO <i>ET AL.</i> (1999) E DE HALL <i>ET AL.</i> (2003), SEGUNDO CHISTI (1989)	103
FIGURA 22 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FOTOBIORREATOR DE PLACAS PLANAS DESCRITO POR NEBDAL <i>ET AL.</i> (2010)	114
FIGURA 23 - PRESSÃO PARCIAL DE CO ₂ NO <i>HEADSPACE</i> , VALOR EXPERIMENTAL (NEBDAL <i>ET AL.</i> , 2010) E CALCULADO, E PRESSÃO PARCIAL NA BOLHA NO FUNDO E NO TODO DO FOTOBIORREATOR EM pH (a) 4,0 E (b) pH 7,4.....	118
FIGURA 24 - PRESSÃO PARCIAL DE CO ₂ NO <i>HEADSPACE</i> , VALOR EXPERIMENTAL (NEBDAL <i>ET AL.</i> , 2010) E CALCULADO, E PRESSÃO PARCIAL NA BOLHA NO FUNDO E NO TODO DO FOTOBIORREATOR EM pH (a) 4,0 E (b) pH 7,4, CONSIDERANDO O 2,5 VEZES O <i>HOLDUP</i> CALCULADO.....	121
FIGURA 25 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO ₂ E HCO ₃ ⁻ NA FASE LÍQUIDA E A CONCENTRAÇÃO DE CO ₂ NA FASE GASOSA CORRESPONDENTE AO EQUILÍBRIO, EM (a) pH 4,0 E (b) pH 7,4, CONSIDERANDO O DOBRO DO <i>HOLDUP</i> CALCULADO	122
FIGURA 26 - CONCENTRAÇÃO DE O ₂ NA FASE LÍQUIDA ESTIMADA E EXPERIMENTAL, NA ENTRADA E DA SAÍDA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO	125
FIGURA 27 - FRAÇÃO MOLAR DE O ₂ NA FASE GASOSA ESTIMADA E EXPERIMENTAL, NA SAÍDA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO	125
FIGURA 28 - EFEITO DO AUMENTO DA VISCOSIDADE EM 15% SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO E O OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11).....	133
FIGURA 29 - CONCENTRAÇÃO DE (a) CO ₂ E (b) O ₂ NA FASE GASOSA, AO LONGO DA ALTURA DA COLUNA, PARA $\mu_L=1,02 \times 10^{-3}$ Pa s (PADRÃO) E PARA $\mu_L=1,17 \times 10^{-3}$ Pa s, COM pH INICIAL DE 8,0 E TEMPERATURA DE 20°C	134
FIGURA 30 - PERFIL DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E NA CONDIÇÃO COM VISCOSIDADE MAIOR, COM pH INICIAL DE 8,0 E TEMPERATURA DE 20°C	135
FIGURA 31 - EFEITO DO AUMENTO DA VISCOSIDADE EM 15% SOBRE O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11), A 20°C.....	136
FIGURA 32 - PERFIL DO pH AO LONGO DA ALTURA DA COLUNA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E NA CONDIÇÃO COM VISCOSIDADE MAIOR, COM pH INICIAL DE 10,0 E TEMPERATURA DE 20°C.....	136

FIGURA 33 - PROPORÇÃO DE CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO NA FASE LÍQUIDA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E COM A VISCOSIDADE AUMENTADA (pH INICIAL 10,0, 20°C, 3,5 m)	137
FIGURA 34 - EFEITO DO AUMENTO DAS CONSTANTES DE HENRY EM 30% SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO, O OXIGÊNIO DISSOLVIDO E O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)	138
FIGURA 35 - EFEITO DA VARIAÇÃO DAS CONSTANTES DE REAÇÃO SOBRE O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)	140
FIGURA 36 - PROPORÇÃO DE CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO NA FASE LÍQUIDA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E COM AS CONSTANTES DE REAÇÃO MODIFICADAS (pH INICIAL 6,0, 20°C, 3,5 m)	141
FIGURA 37 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE HCO_3^- E DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 6,0 E A 20°C.....	142
FIGURA 38 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE HCO_3^- E DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 8,0 E A 20°C.....	143
FIGURA 39 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE CO_2 , HCO_3^- E CO_3^{2-} AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 10,0 E A 20°C.....	144
FIGURA 40 - PERFIL DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 10,0 E TEMPERATURA DE 20°C.....	145
FIGURA 41 - EFEITO GLOBAL DE TODAS AS VARIÁVEIS SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO E O OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)	147
FIGURA 42 - PROPORÇÃO DE CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO NA FASE LÍQUIDA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E COM TODAS AS VARIÁVEIS MODIFICADAS, EM pH INICIAL (a) 6,0 E (b) 10,0 (20°C, 3,5 m)	148
FIGURA 43 - EFEITO GLOBAL SOBRE O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)	149
FIGURA 44 - EFEITO DO ERRO DA ESTIMATIVA DE <i>HOLDUP</i> SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO E O OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)	151
FIGURA 45 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA EM pH INICIAL 7,5 (21 °C)	155
FIGURA 46 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NA FASE LÍQUIDA E CONCENTRAÇÃO CORRESPONDENTE AO EQUILÍBRIO COM A FASE GASOSA EM pH INICIAL 7,5 (21 °C)	156
FIGURA 47 - PERFIL DE pH DO MEIO COM pH INICIAL 7,5 (21 °C)	156

FIGURA 48 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA EM pH INICIAL 9,0 (21 °C)	157
FIGURA 49 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NA FASE LÍQUIDA E CONCENTRAÇÃO CORRESPONDENTE AO EQUILÍBRIO COM A FASE GASOSA EM pH INICIAL 9,0 (21 °C)	158
FIGURA 50 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 , HCO_3^- E CO_3^{2-} NA FASE LÍQUIDA EM pH INICIAL 10,5 (21 °C)	158
FIGURA 51 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA A 21 °C E 29 °C, EM pH INICIAL (a) 7,5, (b) 9,0 E (c) 10,5	161
FIGURA 52 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO pH INICIAL	162
FIGURA 53 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA COM VARIAÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DA FASE LÍQUIDA (DE 80% A 120% DO VALOR PADRÃO), EM pH 9,0 E 21 °C	163
FIGURA 54 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL LÍQUIDA E DO pH INICIAL	164
FIGURA 55 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA COM VARIAÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DA FASE GASOSA (DE 80% A 120% DO VALOR PADRÃO), EM pH 9,0 E 21 °C	165
FIGURA 56 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL GASOSA E DO pH INICIAL	166
FIGURA 57 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA COM AR ENRIQUECIDO EM 1,1% (v/v), EM (a) pH 7,5 E (b) pH 9,0, A 21 °C	168
FIGURA 58 - PERFIL DO pH DO MEIO COM pH INICIAL DE 7,5 E 9,0, COM INJEÇÃO DE AR ATMOSFÉRICO PURO E AR ENRIQUECIDO COM 1,1% (v/v) DE CO_2 (21 °C)	169
FIGURA 59 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 , HCO_3^- E CO_3^{2-} NA FASE LÍQUIDA COM AR ENRIQUECIDO EM 1,1% (v/v), EM pH 9,0 E 21 °C	169
FIGURA 60 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE O_2 NA FASE LÍQUIDA COM AR ENRIQUECIDO EM 1,1% (v/v), A 21 °C	170
FIGURA 61 - COMPARAÇÃO ENTRE AS PERDAS RESULTANTES DO USO DE AR PURO E DE AR ENRIQUECIDO	171
FIGURA 62 - VOLUME DE COMPARTIMENTO DE CULTIVO IDEAL PARA EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 DE $0,0288 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (21 °C, pH 7,5, $u_L=0,288 \text{ m s}^{-1}$ E $u_G=0,136 \text{ m s}^{-1}$) E $0,0561 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$ (21 °C, pH 10,5, $u_L=0,288 \text{ m s}^{-1}$ E $u_G=0,204 \text{ m s}^{-1}$), EM COMPARAÇÃO AO VOLUME DO COMPARTIMENTO DE CULTIVO DO NPDEAS	174
FIGURA 63 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DAS VELOCIDADES SUPERFICIAIS LÍQUIDA E GASOSA, PARA UMA ÚNICA COLUNA, A 21 °C E (a) pH 7,5 E (b) 10,5	179
FIGURA 64 - PRODUTIVIDADE TEÓRICA DE BIOMASSA NO FOTOBIORREATOR CORRESPONDENTE COM 7 A 10 COLUNAS DE GASEIFICAÇÃO, NAS	

TEMPERATURAS 13 °C, 21 °C E 29 °C, EM pH 7,5 E COM VAZÃO LÍQUIDA REFERENTE AO FOTOBIOREATOR (Q_L) DE $1,99 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	182
FIGURA 65 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 E HCO_3^- NA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO A 13 °C, pH INICIAL 9,0, E DEMAIS CONDIÇÕES DESCRITAS NA TABELA 22	189
FIGURA 66 - PERFIL DO pH NA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO EM pH INICIAL 7,5, 9,0 E 10,5, E DEMAIS CONDIÇÕES DESCRITAS NA TABELA 22	190

LISTA DE SIGLAS

<i>b</i>	- Diâmetro intermediário e regime de <i>slug</i>
CNPE	- Conselho Nacional de Política Energética
EDOs	- Equações diferenciais ordinárias
FBR	- Fotobiorreator
<i>g</i>	- Diâmetro grande e regime intermediário
<i>gb</i>	- Diâmetro grande e regime de <i>slug</i>
<i>gs</i>	- Diâmetro grande e regime de <i>slug</i>
<i>int</i>	- Diâmetro e regime intermediários
NPDEAS	- Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Energia Auto-Sustentável
<i>p</i>	- Diâmetro pequeno e regime intermediário
<i>pb</i>	- Diâmetro pequeno e regime de bolhas
<i>ps</i>	- Diâmetro pequeno e regime de bolhas
PVC	- Policloreto de vinila
<i>s</i>	- Diâmetro intermediário e regime de bolhas
UFPR	- Universidade Federal do Paraná

LISTA DE SÍMBOLOS

$\left(-\frac{dP}{dz}\right)_L$	- Perda de carga da fase líquida (Pa m ⁻¹)
$\left(-\frac{dP}{dz}\right)_M$	- Perda de carga da mistura (Pa m ⁻¹)
a	- Área interfacial por unidade de volume de leito (m ⁻¹)
a_L	- Área interfacial por unidade de volume de líquido (m ⁻¹)
C_0	- Parâmetro de distribuição
$C_{b,i}^*$	- Concentração de equilíbrio do componente i na bolha (mol m ⁻³)
$C_{G,i}$	- Concentração do componente i na fase gasosa (mol m ⁻³)
C_i	- Concentração do componente i na fase líquida (mol m ⁻³)
$C_{i,0}$	- Concentração do componente i na fase líquida no tempo inicial (mol m ⁻³)
$C_{i,entrada}$	- Concentração do componente i na fase líquida na entrada da coluna (mol m ⁻³)
$C_{i,saida}$	- Concentração do componente i na fase líquida na saída da coluna (mol m ⁻³)
$C_{G,i}^*$	- Concentração de equilíbrio do componente i referente à fase gasosa (mol m ⁻³)
C_s	- Concentração de sólidos suspensos (g 100-mL ⁻¹)
d_b	- Diâmetro médio das bolhas (m)
$D_{compartimento}$	- Diâmetro do compartimento de cultivo (m)
D_H	- Diâmetro hidráulico de escoamento (m)
D_H^*	- Diâmetro hidráulico adimensional
D_i	- Difusividade do componente i na fase líquida (m ² s ⁻¹)
$D_{i,G}$	- Difusividade do componente i na fase gasosa (m ² s ⁻¹)
D_{sm}	- Diâmetro médio de Sauter das bolhas (m)
E	- <i>Enhancement factor</i> do $k_L a$
E_{CO_2}	- Eficiência de absorção do CO ₂ na coluna de gaseificação (kg m ⁻³ h ⁻¹)
E_{O_2}	- Eficiência de remoção do O ₂ na coluna de gaseificação (kg m ⁻³ h ⁻¹)
E_{rel}	- Média do erro relativo
g	- Aceleração da gravidade (m s ⁻²)

H	- Altitude (km)
h	- Altura ocupada por meio e bolhas de ar no fotobiorreator (m)
Ha	- Número de Hatta
h_H	- Altura do <i>headspace</i> (m)
I	- Força iônica (M)
j^+	- Velocidade de escoamento adimensional da mistura
J_{O_2}	- Fluxo de massa de O_2 na interface ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)
k'_1	- Constante de velocidade da reação direta de hidrólise do CO_2 no modelo de Cornet <i>et al.</i> (1998) ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
k'_{-1}	- Constante de velocidade da reação inversa à reação de hidrólise do CO_2 no modelo de Cornet <i>et al.</i> (1998) ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
k'_2	- Constante de velocidade da reação direta de ionização do HCO_3^- no modelo de Cornet <i>et al.</i> (1998) ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
k'_{-2}	- Constante de velocidade da reação inversa à reação de ionização do HCO_3^- no modelo de Cornet <i>et al.</i> (1998) ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$k_{H,i}$	- Constante de Henry do componente i ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$)
k_i	- Constante de velocidade de reação direta i (referente às reações 1 a 6)
K_i	- Constante de equilíbrio da reação i (referente às reações 1 a 6)
k_{-i}	- Constante de velocidade de reação inversa de i (referente às reações 1 a 6)
k_L	- Coeficiente de transferência de massa (m s^{-1})
$k_L a$	- Coeficiente volumétrico de transferência de massa (s^{-1})
$k_L a_{\text{CO}_2, \text{calculado}}$	- Coeficiente volumétrico de transferência de massa do CO_2 calculado a partir do $k_L a_{O_2}$ (s^{-1})
$k_L a_{\text{CO}_2, \text{real}}$	- Coeficiente volumétrico de transferência de massa real do CO_2 (s^{-1})
$k_L a_i$	- Coeficiente volumétrico de transferência de massa para o componente i (s^{-1})
$k_L a_{L,i}$	- Coeficiente volumétrico de transferência de massa na fase líquida para o componente i (s^{-1})
$k_L a_{r,i}$	- Coeficiente volumétrico de transferência de massa para o componente i no <i>riser</i> (s^{-1})
$k_{\text{reação}}$	- Soma das constantes das reações que consomem o CO_2 (s^{-1})
Lo	- Comprimento de Laplace (m)
m/m	- Concentração na base massa por massa
m/v	- Concentração na base massa por volume
MM_i	- Massa molecular do componente i
\dot{m}_{O_2}	- Vazão mássica de oxigênio entre as fases

\dot{n}	- Vazão molar da fase gasosa (mol s^{-1})
N_μ	- Número da viscosidade (m)
P	- Pressão do sistema (Pa)
P^{atm}	- Pressão atmosférica (Pa)
p_b	- Pressão parcial de CO_2 na bolha (Pa)
$p_{b,0}$	- Pressão parcial de CO_2 na bolha no fundo do fotobiorreator (Pa)
$p_{b,h}$	- Pressão parcial de CO_2 na bolha entrando no <i>headspace</i> (Pa)
$p_{b,méd}$	- Pressão parcial de CO_2 média nas bolhas do sistema (Pa)
P_{CO_2}	- Perda de CO_2 para a atmosfera
p_H	- Pressão parcial de CO_2 no <i>headspace</i> (Pa)
P_X	- Produtividade teórica máxima de biomassa no fotobiorreator ($\text{kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$)
Q_L	- Vazão da fase líquida ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
R	- Constante dos gases ideais ($\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
r	- Coordenada radial na coluna (m)
R_B	- Soma das velocidades de reação do ácido carbônico, do bicarbonato e do carbonato na fase líquida ($\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
Re	- Número de Reynolds
R_i	- Velocidade de reação do componente i ($\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$)
r_s	- Velocidade de renovação da superfície
R_X	- Velocidade média de crescimento da biomassa ($\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$)
S	- Salinidade do meio
t	- Tempo de processo (s)
T	- Temperatura do sistema (K)
T_c	- Temperatura crítica (K)
t_{D,CO_2}	- Tempo característico da transferência de CO_2 da fase gasosa para a líquida (s)
t_e	- Tempo de exposição (s)
T_r	- Temperatura reduzida
t_{R,CO_2}	- Tempo característico do consumo de CO_2 por reações em água (s)
U_b	- <i>Weighted mean drift velocity</i> (m s^{-1})
u_b	- Velocidade da bolha (m s^{-1})

u_i	- Velocidade superficial da fase i (m s^{-1})
$u_{i,x}$	- Velocidade superficial da fase i na direção x (m s^{-1})
V	- Volume total do sistema (m^3)
v/v	- Concentração na base volume por volume
V_{coluna}	- Volume da coluna de gaseificação (m^3)
$V_{compartimento}$	- Volume do compartimento de cultivo (m^3)
V_G	- Volume da fase gasosa (m^3)
v_i	- Velocidade linear da fase i (m s^{-1})
$v_{i,x}$	- Velocidade linear da fase i na direção x (m s^{-1})
V_L	- Volume da fase líquida (m^3)
V_{O_2}	- Volume molar do O_2 (m^3)
X	- Parâmetro da equação de Lockhart e Martinelli (1949)
x	- Coordenada axial na coluna (m)
x_i^{exp}	- Valor experimental do parâmetro
x_i^{mod}	- Valor obtido através da correlação
$x_{i,entrada}$	- Valor do parâmetro analisado na entrada da coluna na simulação teste
$x_{i,saida}$	- Valor do parâmetro analisado na saída da coluna na simulação teste
$x_{i,entrada}^{\text{padrão}}$	- Valor do parâmetro analisado na entrada da coluna na simulação padrão
$x_{i,saida}^{\text{padrão}}$	- Valor do parâmetro analisado na saída da coluna na simulação padrão
x_v	- Fração referente ao gás na vazão mássica
y_i	- Fração molar do componente i na fase gasosa
$y_{i,entrada}$	- Fração molar do componente i na fase gasosa na entrada da coluna
$y_{i,saida}$	- Fração molar do componente i na fase gasosa na saída da coluna
$Y_{X/S}$	- Rendimento de biomassa por massa de CO_2 ($\text{kg-biomassa kg}^{-1}\text{-CO}_2$)
Δi	- Dimensão do volume de controle na direção i (m)
ΔP	- Diferença de pressão (Pa)
$\Delta x_{i, relativo}$	- Diferença relativa entre a simulação padrão e a simulação teste para o parâmetro analisado
Δx_L	- Espessura do filme líquido ao redor da bolha (m)
Δz	- Distância os pontos de medida da pressão diferença de pressão (m)

$\Delta\rho$	- Diferença entre a densidade da fase líquida e a da fase gasosa (kg m ⁻³)
ε	- <i>Holdup</i> do gás
ϕ_L	- Constante de proporcionalidade da equação de Lockhart e Martinelli (1949)
μ_G	- Viscosidade da fase gasosa (Pa s)
μ_{H_2O}	- Viscosidade da água (Pa s)
μ_L	- Viscosidade da fase líquida (Pa s)
θ	- Coordenada angular na coluna (rad)
σ	- Tensão superficial da fase líquida (N m)
ρ_G	- Densidade da fase gasosa (kg m ⁻³)
ρ_{Gc}	- Densidade crítica (kg m ⁻³)
ρ_{Gr}	- Densidade reduzida
ρ_L	- Densidade da fase líquida (kg m ⁻³)
ρ_M	- Densidade da mistura (kg m ⁻³)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 MICROALGAS E SUAS APLICAÇÕES	20
2.1.1 Produção de biodiesel de microalgas em biorrefinarias	24
2.2 CULTIVO DE MICROALGAS	27
2.2.1 Fontes alternativas de nutrientes para o cultivo	33
2.3 SISTEMAS PARA CULTIVO DE MICROALGAS	34
2.4 PROJETO DE FOTOBIOREATOR TUBULAR	42
2.4.1 Compartimento de cultivo	43
2.4.2 Bomba de circulação	45
2.4.3 Coluna de gaseificação	45
2.4.4 Exemplos de projetos de FBR tubular	48
2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A FOTOBIOREACTORES	52
2.5.1 Modelo matemático de Cornet <i>et al.</i> (1998)	54
2.5.2 Modelo matemático de Rubio <i>et al.</i> (1999)	56
2.5.3 Modelo matemático de Boyadjiev e Merchuk (2008)	58
2.5.4 Modelo matemático de Luttmann <i>et al.</i> (1983)	59
2.5.5 Ferramentas de fluidodinâmica computacional	60
2.6 <i>HOLDUP</i> DO GÁS (ε)	60
2.6.1 Regimes de escoamento de mistura gás e líquido	63
2.7 COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA (K_LA)	65
3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS	70
4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO	72
4.1 BALANÇO DE MASSA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO	72
4.2 VELOCIDADES DAS REAÇÕES	77
4.3 PARÂMETROS DO MODELO	81
4.3.1 Constantes de velocidade e de equilíbrio	83
4.3.2 <i>Holdup</i> do gás	86
4.3.3 Coeficiente volumétrico de transferência de massa	102
4.3.4 Pressão do sistema	104
4.3.5 Constante de Henry	105
4.3.6 Difusividade dos gases dissolvidos na fase líquida	106
4.3.7 Densidades das fases	108
4.3.8 Viscosidades das fases	109
4.3.9 Tensão superficial da fase líquida	110
5 MATERIAIS E MÉTODOS	111
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	112
6.1 VALIDAÇÃO DO MODELO	112
6.1.1 Validação das equações de velocidade de reação	113
6.1.2 Validação do modelo de balanço de massa	124
6.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO MATEMÁTICO	127
6.2.1 Constantes influenciadas pela composição do meio	127
6.2.2 <i>Holdup</i> e coeficiente volumétrico de transferência de massa	150
6.3 SIMULAÇÃO DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DO NPDEAS	152
6.3.1 Efeito do pH	154
6.3.2 Efeito da temperatura	159

6.3.3 Efeito da velocidade superficial da fase líquida.....	162
6.3.4 Efeito da velocidade superficial da fase gasosa.....	165
6.3.5 Efeito da fração molar de CO ₂ na entrada.....	167
6.4 RELAÇÃO ENTRE A VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DA BIOMASSA E O VOLUME DO COMPARTIMENTO DE CULTIVO	172
6.5 DIMENSIONAMENTO DE COLUNA DE GASEIFICAÇÃO PARA O NPDEAS...	176
6.5.1 Dimensionamento com ar atmosférico puro	176
6.5.2 Dimensionamento com ar enriquecido	184
7 DISCUSSÃO GERAL	193
7.1 MODELO MATEMÁTICO DESENVOLVIDO	193
7.1.1 Comparação do modelo matemático desenvolvido para a transferência de massa com os modelos da literatura.....	193
7.1.2 Comparação do modelo matemático desenvolvido para as velocidades de reação com os modelos da literatura	194
7.1.3 Validação do modelo matemático	197
7.2 VANTAGENS E LIMITAÇÕES DO MODELO DESENVOLVIDO	198
7.3 DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DO NPDEAS.....	200
8 CONSIDERAÇÕES FINAIS	204
8.1 CONCLUSÃO.....	204
8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	205
REFERÊNCIAS.....	207
APÊNDICE 1.....	217
APÊNDICE 2.....	221

1 INTRODUÇÃO

Microalgas são micro-organismos fotossintetizantes, cujas aplicações incluem alimentação humana e animal, produção de biodiesel, e obtenção de produtos de alto valor agregado, como antioxidantes e vitaminas (ESTADOS UNIDOS, 2010). O cultivo das microalgas pode ser realizado em sistemas abertos à atmosfera ou fechados (CHISTI, 2007). Atualmente, os sistemas abertos predominam sobre os fechados, apesar da produtividade por volume de meio de cultivo e por área ocupada serem inferiores, do nível de contaminação ser elevado e da falta de controle das condições de processo (CHISTI, 2007). O principal motivo é que ainda não foi desenvolvido um projeto ideal de fotobiorreator fechado, ou seja, com elevada produtividade, baixo custo de construção e facilidade de operação.

O fotobiorreator fechado tubular é um dos modelos mais promissores e seu projeto pode ser desenvolvido a partir de modelos matemáticos que descrevam seus dois compartimentos: o compartimento de cultivo e a coluna de gaseificação. O compartimento de cultivo, composto por tubos transparentes, é a região do fotobiorreator em que a disponibilidade de luz para as células deve ser máxima, a fim de obter elevadas velocidades de crescimento. A coluna de gaseificação, por outro lado, tem função única de promover trocas gasosas, de modo a fornecer CO_2 , que é um dos principais nutrientes para o crescimento celular, e remover o O_2 gerado pela célula, que pode inibir seu desenvolvimento.

O presente trabalho visa propor um modelo matemático específico para a coluna de gaseificação, para ser utilizado na simulação e no dimensionamento de fotobiorreatores tubulares.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica está organizada de modo a cumprir três objetivos. O primeiro é introduzir as microalgas, seu potencial econômico, as principais características de seu cultivo e as formas de cultivo comumente empregadas (sistemas abertos e sistemas fechados). O segundo objetivo é aprofundar o conhecimento em fotobiorreatores tubulares, seu modo de operação e as configurações descritas na literatura. O terceiro é apresentar os modelos matemáticos para coluna de gaseificação disponíveis na literatura e o embasamento teórico dos dois principais parâmetros do modelo: *holdup* do gás (ϵ) e coeficiente global de transferência de massa ($k_L a$).

2.1 MICROALGAS E SUAS APLICAÇÕES

As microalgas representam um grupo diverso de micro-organismos que possuem pigmentos (por exemplo, clorofila) e são capazes de realizar fotossíntese (GONG e JIANG, 2011; GREENWELL *et al.*, 2010). Nessa definição estão incluídas as cianobactérias, micro-organismos de estrutura celular simples, mas que, apesar de não serem microalgas propriamente ditas, apresentam forma de cultivo e aplicações industriais semelhantes (ESTADOS UNIDOS, 2010).

A maioria das microalgas é unicelular, como a *Chlorella* sp., contudo, algumas espécies podem formar colônias ou apresentar estrutura filamentosa, como ocorre com os gêneros *Scenedesmus* e *Spirulina*, respectivamente (FIGURA 1) (GONG e JIANG, 2011).

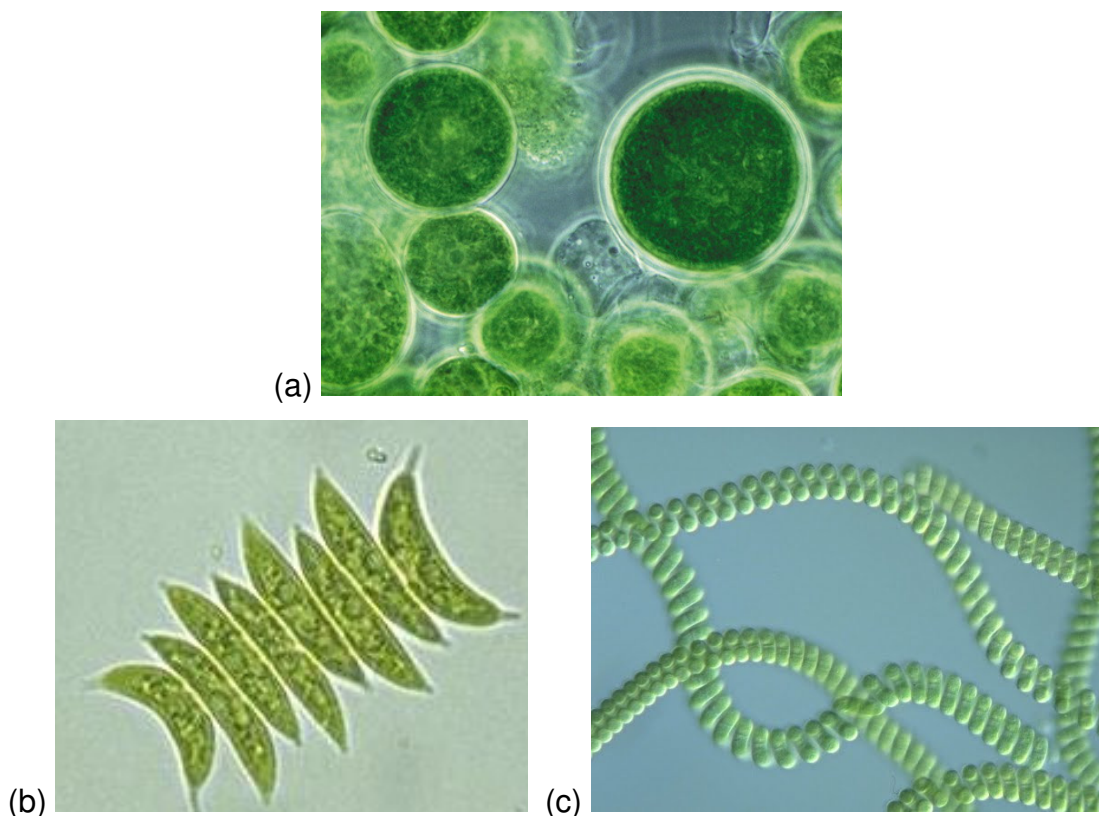


FIGURA 1 - MICROSCOPIA ÓPTICA DE ESPÉCIES DE MICROALGAS: (a) *Chlorella* sp.; (b) *Scenedesmus quadricauda*; (c) *Spirulina* ssp.
 FONTE: (a) CELIZ (2011); (b) PROTIST (2011); (c) KDI (2012)

O cultivo das microalgas em larga escala iniciou-se com o objetivo de utilizar a biomassa como ração na aquicultura de peixes marinhos, moluscos e crustáceos, na metade do século XX (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; GREENWELL *et al.*, 2010). No Brasil, a produção comercial de microalgas ainda é limitada a esta aplicação, mas, em outros países as microalgas também são produzidas, por exemplo, para obtenção de suplemento alimentar e de moléculas bioativas de alto valor agregado, como carotenóides e ácidos graxos poli-insaturados (ômega 3 e ômega 6) (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; DERNER *et al.*, 2006; GREENWELL *et al.*, 2010; GUEDES *et al.* 2011).

As aplicações que podem utilizar microalgas são variadas e, de modo geral, podem ser classificadas nas seguintes áreas (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; GONG e JIANG, 2011; FERNANDEZ *et al.*, 2003):

- a) agricultura (como inoculantes agrícolas);
- b) obtenção de biocombustíveis;
- c) obtenção de moléculas bioativas;

- d) obtenção de moléculas marcadas com carbono 13;
- e) alimentação funcional (para humanos e animais);
- f) sistemas de regeneração de O₂ para espaços confinados (submarinos e estações espaciais);
- g) tecnologias ambientais.

A aplicação das microalgas como alimento funcional decorre do elevado valor nutricional e terapêutico dos componentes de sua biomassa, como os ácidos graxos essenciais poli-insaturados (como ômega-3 e ômega-6), as vitaminas, os antioxidantes e, de acordo com a espécie, as proteínas. A biomassa, nesse caso, pode ser empregada inteira, sem tratamentos, ou o composto de interesse (corantes, por exemplo) pode ser extraído e usado como suplementos alimentares. A comercialização geralmente é feita na forma de cápsulas, tabletes e pó (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; GRIMA *et al.*, 1999).

As microalgas contêm compostos bioativos que possuem mais de uma propriedade de interesse, como por exemplo, a astaxantina, que apresenta potencial anti-inflamatório, antioxidante e antitumoral. Outros exemplos de componentes bioativos que podem ser obtidos a partir de microalgas estão listados no QUADRO 1, mas alguns destes componentes ainda estão em desenvolvimento.

PROPRIEDADE DE INTERESSE	EXEMPLOS DE COMPOSTOS	FONTE
Atividade anti-inflamatória	Astaxantina, componentes hidrossolúveis, esteróis e polissacarídeos sulfatados	GUEDES <i>et al.</i> (2011)
Atividade antimicrobiana	Ácidos graxos e extratos celulares	GRIMA <i>et al.</i> (1999); GUEDES <i>et al.</i> (2011)
Antioxidante	Carotenóides (astaxantina, betacaroteno e violaxantina), luteína, superóxido dismutase e tocoferol	PULZ e SCHEIBENBOGEN (1998); GUEDES <i>et al.</i> (2011)
Antitumoral	Anfidinólido, astaxantina, diatoxantina e polissacarídeos	GRIMA <i>et al.</i> (1999); GUEDES <i>et al.</i> (2011)
Antiviral	Aloficocianina e polissacarídeos	GUEDES <i>et al.</i> (2011)
Atividade imunomoduladora	Carboidratos	PULZ e SCHEIBENBOGEN (1998)
Precursor de fármacos	Carboidratos	PULZ e SCHEIBENBOGEN (1998)
Vitamina e precursor	A (betacaroteno), B12 e E (tocopherol)	PULZ e SCHEIBENBOGEN (1998); LEE e MARIÑO (2010)

QUADRO 1 - COMPOSTOS BIOATIVOS QUE PODEM SER OBTIDOS DE MICROALGAS CLASSIFICADOS PELA PROPRIEDADE DE INTERESSE

As tecnologias ambientais que utilizam microalgas também são importantes aplicações e baseiam-se no uso do metabolismo celular das microalgas para remover contaminantes de um fluido. Alguns exemplos dessas tecnologias são: biofixação de metais pesados, dióxido de carbono e óxido nitroso; e biorremediação de corantes, pesticidas, fenóis, alguns tipos de antibióticos e químicos recalcitrantes (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; KUMAR *et al.*, 2010; CARVALHO *et al.*, 2006; TIKOO *et al.*, 1997; SUBRAMANIAN E UMA, 1996).

A tecnologia ambiental de maior destaque é a biofixação de CO₂, pois o CO₂ é naturalmente consumido pela célula durante o cultivo de microalgas por fotossíntese. Esta tecnologia, então, visa à redução das emissões de CO₂ ao utilizar gases industriais como fonte de nutriente no cultivo de microalgas, e a biomassa gerada pode ser destinada a outras finalidades (LEE *et al.*, 2001).

O uso de microalgas para a fixação ou remoção de CO₂, em comparação a outras tecnologias com o mesmo objetivo, apresenta as seguintes vantagens: geração de produtos de valor agregado (como compostos bioativos); elevada velocidade de fixação por área e volume ocupado; e possibilidade de ser realizada no local de geração do gás. Porém, o processo de fixação do CO₂ com microalgas é limitado pelos teores de NO_x e SO_x presentes das emissões, que podem prejudicar o desenvolvimento das microalgas, dependendo da espécie (KUMAR *et al.*, 2010).

As pesquisas na área de biocombustíveis a partir da biomassa de microalgas foram impulsionadas pela preocupação com o efeito estufa e pela instabilidade do preço do petróleo (ESTADOS UNIDOS, 2010). Os tipos de combustíveis que podem ser obtidos são hidrocarbonetos de composição variada, hidrogênio, etanol, biodiesel e biogás. Os hidrocarbonetos são produzidos somente pela microalga *Botryococcus braunii* e podem ser queimados diretamente ou submetidos a craqueamento catalítico, resultando em gasolina e outros compostos (OKADA *et al.*, 1997). O hidrogênio e o etanol também são gerados durante o cultivo e por apenas algumas espécies (ESTADOS UNIDOS, 2010). O biodiesel de microalgas é produzido usando ácidos graxos e triglicerídeos extraídos da biomassa após o cultivo. Os resíduos dessa extração ou a biomassa inteira também podem ser utilizados na obtenção de biogás por digestão anaeróbica (ESTADOS UNIDOS, 2010).

Para as diversas aplicações mencionadas, as plantas superiores também podem ser utilizadas, mas, as microalgas destacam-se devido às seguintes

vantagens (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; ESTADOS UNIDOS, 2010; GUEDES *et al.* 2011):

- a) maior eficiência de absorção de luz solar (microalgas utilizam até 10% da luz disponível enquanto plantas superiores utilizam somente 4%) e, consequentemente, maior velocidade de crescimento e produtividade por área ocupada;
- b) safra de maior duração;
- c) facilidade de separação e purificação de compostos;
- d) possibilidade da utilização de resíduos, emissões gasosas e efluentes agroindustriais, o que reduz o custo e a demanda por água;
- e) possibilidade de uso de água do mar, dependendo da espécie;
- f) utilização de terra não cultivável;
- g) possibilidade de obter mais de um produto no mesmo processo, seguindo o conceito de biorrefinaria.

Apesar das vantagens apresentadas, as aplicações comerciais ainda são limitadas, porque o custo de processos envolvendo microalgas é maior, se comparado a processos com plantas superiores, para a maioria das aplicações (por exemplo, biocombustíveis). A alternativa de maior potencial para viabilizar o cultivo em larga escala de microalgas é agregar em uma biorrefinaria a produção de biodiesel à produção de produtos de alto valor agregado, como os compostos apresentados no QUADRO 1 (GONG e JIANG, 2011).

2.1.1 Produção de biodiesel de microalgas em biorrefinarias

O biodiesel de microalgas é uma alternativa ecológica ao óleo diesel derivado de petróleo, porque, apesar da liberação de CO₂ que ocorre em sua combustão, uma quantidade equivalente é absorvida durante seu cultivo (ATADASHI *et al.* 2010). Além disso, o biodiesel apresenta maior lubricidade; emissão de queima com teores reduzidos de monóxido de carbono, sulfatos, compostos aromáticos e particulados; maior biodegradabilidade; e elevado ponto de fulgor (DEMIRBAS, 2007).

As desvantagens do biodiesel de microalgas são: elevada viscosidade; menor teor energético e, consequentemente, maior consumo; maior ponto de névoa

e de fluidez; aumento no teor de NO_x de combustão; maior desgaste do motor; menor estabilidade oxidativa; possível contaminação com clorofila acoplada a metais; e custo elevado (DEMIRBAS, 2007; ESTADOS UNIDOS, 2010). Devido ao custo, o uso de biodiesel, independente da fonte do óleo, é devido a exigências legislativas. No Brasil, por exemplo, a Lei nº 11.097 de 13 de janeiro de 2005, em conjunto com a Resolução nº 06 de 16 de setembro de 2009 do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE), define que o diesel comercializado ao consumidor deve possuir 5% (v/v) de biodiesel a partir de 2010 (BRASIL, 2005; BRASIL, 2009).

No Brasil, o biodiesel empregado no país é predominantemente de óleos vegetais e gordura animal, porque o óleo utilizado é co-produto de processos já estabelecidos e dominados (BRASIL, 2011). A fim de viabilizar a produção de biodiesel de microalgas, várias estratégias de pesquisa são sugeridas (ESTADOS UNIDOS, 2010; GONG e JIANG, 2011):

- a) seleção e melhoramento de cepas;
- b) minimização do custo de operação no cultivo e nas operações de recuperação da biomassa e extração do óleo (incluindo matéria-prima e energia);
- c) otimização do uso de recursos (terra, água e nutrientes);
- d) reutilização do meio de cultivo e demais reagentes usados no processo;
- e) desenvolvimento de processos de obtenção de co-produtos a partir biomassa residual.

Com base na última estratégia, propõe-se o conceito de biorrefinaria aplicado às microalgas, que consiste num processo integrado em que todos os componentes da microalga são utilizados para geração de energia ou obtenção de produtos comercializáveis, e os efluentes são reutilizados no próprio processo ou comercializados (CHISTI, 2008).

As etapas deste processo integrado são o foco das pesquisas do Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável (NPDEAS), da Universidade Federal do Paraná (UFPR). As pesquisas incluem: seleção de cepas de microalgas com alto teor de lipídios; melhoramento do meio de cultivo; avaliação do uso de dejetos e reuso do meio de cultivo; análise de cinética de crescimento em escala de bancada, piloto e industrial; projeto e modelagem matemática do fotobiorreator tubular; desenvolvimento de processo de extração de óleo da biomassa; e produção de biodiesel a partir de óleo de microalgas.

A concepção do prédio sede do NPDEAS é de um prédio autossustentável, no qual a energia utilizada seria proveniente da combustão de biodiesel produzido pelo próprio núcleo, como mostra o fluxograma da FIGURA 2. Os gases oriundos da queima do biodiesel seriam misturados ao ar de entrada do fotobiorreator empregado no cultivo de microalgas (linha roxa). A biomassa de microalgas seria recuperada do fotobiorreator (linha verde) e o restante do meio reutilizado nos próximos cultivos (linha cinza). O óleo da biomassa seria extraído e usado para obtenção de biodiesel, que seria então usado como combustível no tri-gerador instalado no prédio (linha amarela), fechando o ciclo de reaproveitamento energético. Os restos sólidos da extração do óleo também poderiam ser reaproveitados em um processo de biodigestão que gera biogás (linha alaranjada), composto principalmente de metano, que também pode ser utilizado como combustível para geração de energia elétrica.

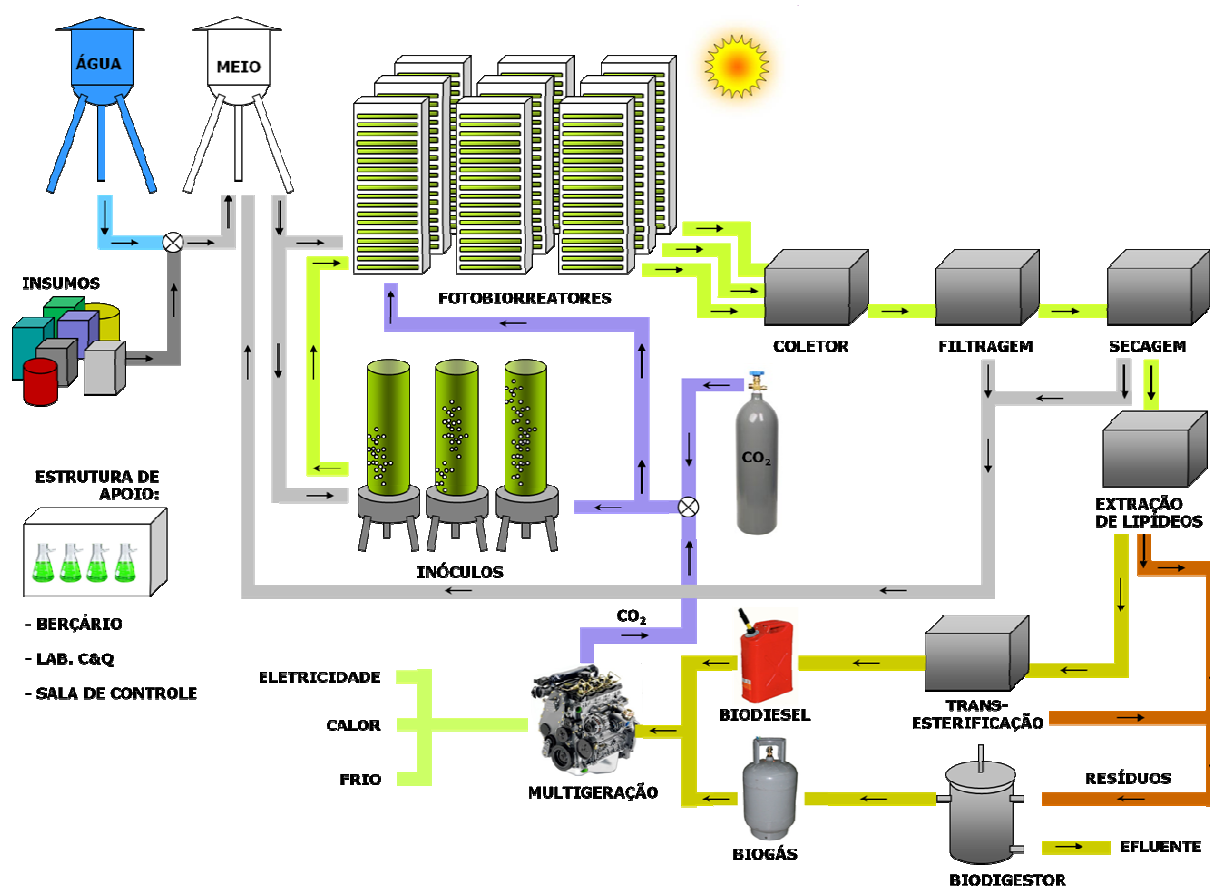


FIGURA 2 - FLUXOGRAMA DO RE-APROVEITAMENTO ENERGÉTICO E MATERIAL DO PRÉDIO SEDE DO NPDEAS

FONTE: SATYANARAYANA *et al.* (2011)

Este é apenas um exemplo de biorrefinaria de microalgas. O processo também pode empregar CO₂ proveniente de emissões industriais e águas residuais oriundas de estações de tratamento de efluente, de biodigestores ou outros processos (ESTADOS UNIDOS, 2010). Além disso, o resíduo da biomassa pode ser comercializado como suplemento alimentar ou submetido a processos a fim de obter outros produtos de maior valor agregado (CHISTI, 2008).

Dentre as diferentes abordagens de pesquisa necessárias para viabilizar qualquer processo utilizando microalgas, destaca-se a necessidade de um sistema de cultivo com elevada produtividade por área ocupada, baixo custo de instalação e de operação. Para desenvolver tal sistema, é necessário compreender os parâmetros do processo de cultivo de microalgas e quais sistemas já foram utilizados.

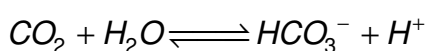
2.2 CULTIVO DE MICROALGAS

As microalgas podem ser fotoautotróficas ou quimio-heterotróficas. No cultivo fotoautotrófico, a energia celular é oriunda da luz e os componentes celulares são formados a partir do CO₂ (NELSON *et al.*, 2005). Por outro lado, o cultivo quimio-heterotrófico ocorre na ausência de luz, de modo que a energia e os componentes das células são obtidos por meio da hidrólise de compostos orgânicos, como glicose e glicerol. As microalgas também podem ser cultivadas mixotroficamente, de modo que a célula utiliza a luz como fonte de energia, mas usa compostos orgânicos como fonte de carbono celular. Dentre estas formas de cultivo, o cultivo fotoautotrófico é o mais vantajoso porque, ao utilizar luz solar e CO₂ atmosférico, o gasto em matéria-prima é reduzido significativamente em comparação aos compostos orgânicos (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998). Além disso, a possibilidade de fixar carbono da atmosfera ou de emissões é um atrativo ambiental do processo fotossintético. Devido a essas características, esta revisão será focada apenas no cultivo fotoautotrófico.

O cultivo de microalgas por meio de fotossíntese demanda luz, CO₂, nutrientes contendo nitrogênio, fósforo e outros minerais, e condições definidas de

pH e temperatura. Cada um destes parâmetros influencia, de modo distinto, o crescimento e a formação de produto (ácidos, graxos, por exemplo) durante o cultivo.

O CO₂ é utilizado pela célula para formar todos os componentes celulares no cultivo autotrófico, incluindo os produtos de interesse como antioxidantes e ácidos graxos, por isso, a demanda do gás é elevada e varia de 1,5 a 2,0 kg-CO₂ kg⁻¹-biomassa (SOBCZUK *et al.*, 2000). O CO₂ também é utilizado no cultivo como acidificante no controle do pH, pois, ao dissolver, reage com moléculas de água, por exemplo, formando bicarbonato (HCO₃⁻) e liberando prótons (H⁺), segundo a reação (HO e STURTEVANT, 1963):



Outras reações ocorrem, incluindo reações em equilíbrio químico, de modo que a concentração de cada forma de carbono inorgânico (CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃⁻²) depende do pH e da constante de equilíbrio, que, por sua vez, depende da temperatura e salinidade do meio (CARVALHO *et al.*, 2006). Estas reações aumentam a capacidade do meio de acumular o carbono difundido da fase gasosa, pois o equilíbrio termodinâmico que rege a difusão gás-líquido depende somente da concentração da forma anidra (CO₂), independente da concentração de carbono inorgânico total, que equivale à quantidade real que foi difundida (CORNET *et al.*, 1998).

A maioria das espécies é capaz de absorver duas formas de carbono, CO₂ e HCO₃⁻, sendo que uma forma pode ser absorvida mais rapidamente do que a outra. A absorção pela célula pode ocorrer por difusão simples de CO₂ ou por transporte ativo de CO₂ e HCO₃⁻. Nos casos em que apenas uma das espécies é absorvida, o equilíbrio entre as formas de carbono é geralmente atingido em tempo suficiente para que o crescimento não seja limitado pela captação de carbono pela célula devido a estas reações (CARVALHO *et al.*, 2006; COLMAN *et al.*, 2002).

Para aumentar a absorção de carbono, algumas espécies secretam ou possuem na região externa de suas células a enzima anidrase carbônica, que converte HCO₃⁻ do meio em CO₂, para que este seja absorvido. A mesma enzima está presente no interior da célula, próxima ao sítio da reação, para converter o bicarbonato intracelular a CO₂ (RIGOBELLO-MASINI e MASINI, 2001). De modo geral, a forma de carbono inorgânico parece influenciar pouco o crescimento, sendo mais relevante a concentração total de carbono (CARVALHO *et al.*, 2006).

Concentrações elevadas de carbono inorgânico no meio inibem o crescimento, enquanto em concentrações baixas ocorre limitação do crescimento, sendo que os valores referentes a cada fenômeno dependem da espécie, para a microalga *Chlorococcum littorale*, por exemplo, ocorre inibição do crescimento se a concentração de CO₂ no ar de entrada for acima de 2% (v/v) (KURANO e MIYACHI, 2005; BERENGEL *et al.*, 2004). A estratégia mais comum para garantir que não falte substrato é monitorar o pH e fornecer CO₂ para manter o pH constante, uma vez que o consumo de CO₂ desloca o equilíbrio no sentido inverso das reações que acidificam o meio (CHISTI, 2007).

A alimentação de carbono pode ser contínua durante o dia para manter a concentração ideal para o crescimento, mas, deve ser interrompida à noite, porque, na ausência de luz, a célula deixa de consumir CO₂ e passa a produzi-lo no crescimento heterotrófico (CHISTI, 2007). Se não houver uma fonte orgânica de carbono no meio durante esta etapa, condição comum aos processos autotróficos, a célula consome suas próprias reservas energéticas, na forma de carboidratos ou lipídios (CHISTI, 2007). Este consumo das reservas energéticas significa perda de até 25% (m/m) da massa celular, de acordo com a intensidade luminosa durante o dia, a temperatura durante todo o processo e a concentração celular no meio (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; CHISTI, 2007).

A fotossíntese acarreta na liberação de O₂ na proporção média de 1 mol de O₂ por mol de CO₂ consumido, com variação de até 20% de acordo com a intensidade luminosa (SOBCZUK *et al.*, 2000). O O₂ deve ser removido do meio durante a fotossíntese, pois elevadas concentrações inibem o crescimento e, na presença de luz intensa, podem causar dano foto-oxidativo às células (CHISTI, 2007). Além disso, se a concentração de O₂ for significativamente superior à concentração de CO₂, o metabolismo celular pode ser desviado da fotossíntese para a fotorrespiração, na qual as reservas energéticas da célula são utilizadas como fonte de carbono e energia celular na presença de luz (BITOG *et al.*, 2011). Portanto, a concentração de O₂ não deve ultrapassar 400% do valor correspondente à concentração de O₂ em água em equilíbrio com ar numa pressão de 1 atm, sendo que o limite para algumas espécies pode ser menor (CHISTI, 2007).

Além do controle das concentrações de carbono e de oxigênio, o crescimento das microalgas necessita de nutrientes contendo nitrogênio, fósforo, sulfato, cloreto, ferro e outros metais (CHISTI, 2007). Algumas espécies em especial

podem precisar de sílica no meio, para compor sua parede celular. Microalgas de origem marinha também necessitam de um nível mínimo de salinidade no meio, garantido pela adição de NaCl (CHISTI, 2007). Todos estes nutrientes, exceto o nitrogênio, são adicionados em excesso para evitar limitação do crescimento. A concentração da fonte de nitrogênio e o nível de salinidade influenciam a produção de lipídios e outros componentes de interesse, por isso, devem ser controlados para obter produtividade máxima (SCRAGG *et al.*, 2002).

A síntese de triglicerídeos pelas microalgas, por exemplo, ocorre durante o cultivo quando a demanda energética imediata da célula é menor do que a assimilação de carbono (GREENWELL *et al.*, 2010). Esta condição ocorre quando há luz e CO₂ disponível, mas a velocidade de crescimento está reduzida pela falta de nutrientes (nitrogênio) ou condições ambientais desfavoráveis (temperatura e salinidade que causem estresse celular) (GREENWELL *et al.*, 2010; ESTADOS UNIDOS, 2010). Contudo, as condições necessárias para otimizar a produção de lipídios, assim como a quantidade e o perfil dos lipídios produzidos, dependem da espécie (GONG e JIANG, 2011; SHANG *et al.*, 2010).

Além de influenciar a formação de lipídios, a temperatura também afeta o crescimento celular. Em geral, a velocidade de crescimento é reduzida em temperaturas baixas, enquanto temperaturas muito altas podem ser letais às microalgas, sendo a condição ideal entre 15 e 30 °C na maioria dos casos (SHANG *et al.*, 2010; BITOG *et al.*, 2011). Durante a noite, é indicado reduzir a temperatura para diminuir a perda de biomassa pela respiração (CHISTI, 2008). Todavia, as temperaturas ideais para crescimento e para formação do produto de interesse podem ser diferentes e ainda variar de acordo com a espécie e a cepa. Em cultivos sem controle de temperatura, a duração da safra é limitada por condições extremas de temperatura em determinadas épocas do ano (SHANG *et al.*, 2010).

O crescimento das microalgas também é influenciado pelo pH, tal que o valor ideal pode variar de 7 a 9, de acordo com o micro-organismo, e é geralmente controlado para controlar a concentração de CO₂ dissolvido principalmente. Se não fosse controlado, o aumento excessivo do pH resultaria em maior gasto energético da microalga para manter o pH interno da célula, reduzindo a velocidade de crescimento; e na precipitação de sais de fosfato, carbonato e hidróxidos, o que limita a disponibilidade de nutrientes (CHISTI, 2007; BITOG *et al.*, 2011; CARVALHO *et al.*, 2006).

A intensidade luminosa é outro fator de forte influência sobre o crescimento de microalgas, pois os fótons são a fonte de energia celular e a intensidade da luz regula a mudança entre o metabolismo autotrófico e heterotrófico, sendo geralmente um dos fatores limitantes do processo. Para cada célula, existe uma intensidade luminosa e intervalos de comprimento de onda ótimos para o crescimento (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998). O uso de luz artificial para atingir estas condições específicas elevaria o custo, de modo que deve ser limitado a processos envolvendo produtos de alto valor agregado. Para os demais casos, utiliza-se luz natural (CHISTI, 2007).

O uso de luz natural prejudica a reprodutibilidade do processo, devido à flutuação da quantidade e da qualidade da irradiação incidente no cultivo ao longo do dia, do ano e de acordo com a posição geográfica e o clima (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998). O fenômeno de fotoaclimação permite que o metabolismo da célula se adapte às novas condições de intensidade luminosa quando ocorrem estas variações da luz ao longo do dia. No entanto, o crescimento com luz natural é limitado, porque a intensidade não está sempre dentro da faixa ideal para o crescimento (CARVALHO *et al.*, 2011).

Cada espécie de microalga apresenta um limite para sua capacidade de utilização da luz, que pode ser expressa empiricamente pela constante de saturação da luz. Esta constante é definida como a intensidade luminosa na qual a velocidade de crescimento é a metade da velocidade de crescimento máxima, que ocorre quando todos os nutrientes estão presentes em concentrações não limitantes, como indicado na FIGURA 3. A luz solar que não é utilizada pela célula é perdida na forma de radiação, calor e fluorescência (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998).

Quando a intensidade da luz é baixa, a velocidade de crescimento é proporcional à intensidade luminosa. Porém, quando a intensidade luminosa é muito maior do que o valor da constante de saturação, como pode ocorrer ao meio-dia (sem nuvens), ocorre a saturação da luz, ou seja, o crescimento é limitado pela capacidade da célula de utilizar a luz disponível, e a velocidade de crescimento é a máxima. Para intensidades superiores a esta, ocorre a fotoinibição do crescimento, que aumenta diretamente com o aumento da intensidade luminosa, como mostra a FIGURA 3, e geralmente é causada por dano reversível ao aparato fotossintético (CHISTI, 2007). A fotoinibição, além de depender da espécie, depende da concentração de CO₂, de modo que em concentrações elevadas não ocorre

fotoinibição, apenas saturação de luz e inibição por CO₂ (KURANO e MIYACHI, 2005).

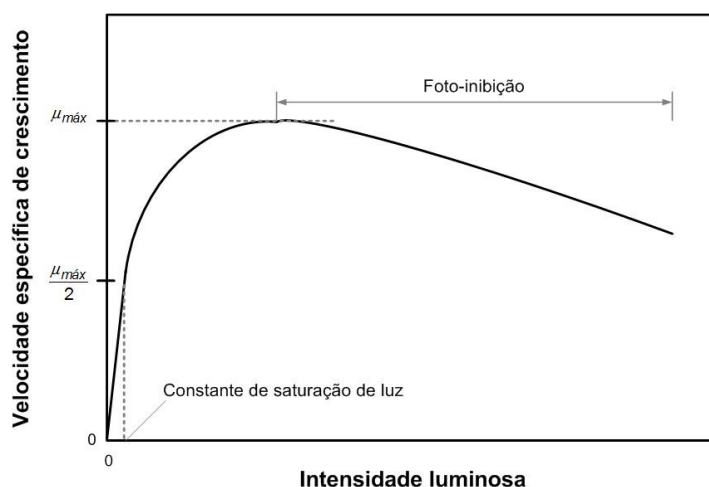


FIGURA 3 - VELOCIDADE ESPECÍFICA DE CRESCIMENTO EM FUNÇÃO DA INTENSIDADE LUMINOSA

FONTE: CHISTI (2007)

Um excesso de fótons absorvidos pela célula, aliado a uma alta concentração de O₂, pode ocasionar a foto-oxidação, quando oxigênio reativo é gerado no interior da célula e causa dano aos componentes celulares e inibe a fotossíntese (CARVALHO *et al.*, 2011). A produção de compostos anti-oxidantes, como ácidos graxos poli-insaturados e carotenóides, pela célula, pode ser um mecanismo natural de proteção contra a foto-oxidação (ESTADOS UNIDOS, 2010).

No cultivo com luz natural, esta atinge intensidades suficientes para causar foto-oxidação e fotoinibição nas regiões mais externas do sistema de cultivo, porém, a luz é atenuada pela reflexão e pela absorção por parte das próprias células, criando regiões com intensidades luminosas diferentes no interior do sistema de cultivo (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998). Se não houver mistura eficiente no sistema, poderá ocorrer fotoinibição nas regiões claras e fotolimitação nas regiões escuras (CHISTI, 2007).

Por outro lado, se o grau de mistura permitir que as células alternem entre as regiões em intervalos de tempo de 1 s ou menos, não haverá fotoinibição e foto-oxidação, porque, enquanto estiver na região escura, a célula recupera seu aparato fotossintetizante do estado excitado que resultaria nestes fenômenos (CHISTI, 2007). Desta maneira, a velocidade de crescimento é maior quando existe a alternância de intensidades luminosas distintas à qual a célula é submetida, promovida pela

circulação no meio, comparada à condição de intensidade média e constante (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998).

2.2.1 Fontes alternativas de nutrientes para o cultivo

A viabilização de qualquer processo a partir de microalgas depende da disponibilidade de matérias-primas de baixo custo para o seu cultivo (ESTADOS UNIDOS, 2010). Fontes alternativas de nutrientes que podem ser aplicadas com este propósito incluem: água eutrofizada, efluente de pecuária intensiva, dejetos de biodigestor (de biomassa de microalga inclusive), efluente industrial, dejetos de estações de tratamento, vinhaça de usina de álcool e água do mar (GREENWELL *et al.*, 2010; ESTADOS UNIDOS, 2010; SOCCOL, 2010). Contudo, o uso de cada matéria-prima deve ser avaliado com cautela para que o cultivo das microalgas não seja prejudicado por contaminação química ou biológica, e pelo aumento da turbidez do meio, que pode prejudicar a passagem de luz. Outra forma de minimizar o gasto em minerais é a reutilização do meio de cultivo, mediante reposição dos sais necessários (ESTADOS UNIDOS, 2010).

Como fonte de CO₂ pode ser usado ar atmosférico, porém, a concentração é baixa (aproximadamente 390 ppm), de modo que a demanda por ar necessário para manter o pH e garantir produtividade significativa eleva os custos energéticos em compressores e sopradores (NEBDAL *et al.*, 2010; TANS e KEELING, 2011). Esta demanda pode ser diminuída pelo uso de uma fonte mais rica em CO₂. A fim de evitar o uso de CO₂ comercial, cujo custo é elevado, e ainda garantir o aumento da produtividade, é necessário utilizar CO₂ de emissões gasosas industriais (ESTADOS UNIDOS, 2010).

A energia térmica dos gases pode ser aproveitada para aquecer as culturas se necessário, mas, antes de serem aplicados no sistema, os gases devem ser filtrados para remoção de cinzas e podem ser resfriados um pouco para melhor controle da temperatura do meio de cultivo (SHANG *et al.*, 2010). A concentração de CO₂ na entrada e a vazão dos gases na alimentação devem ser otimizadas para que não haja inibição do crescimento (SOBCZUK *et al.*, 2000; RYU *et al.*, 2009).

Apesar das vantagens do uso de emissões no cultivo de microalgas, a aplicação real depende de diversos fatores, como disponibilidade de terra, condições de climáticas favoráveis (como temperatura amenas) e disponibilidade de nutrientes próximo às fontes geradoras de CO₂, o que nem sempre ocorre (ESTADOS UNIDOS, 2010). A avaliação econômica deve ser feita, mas é dificultada pela flutuação do preço do crédito de carbono e pela baixa captação real de carbono (de 20 a 30%), que depende da duração e intensidade da luz (ESTADOS UNIDOS, 2010).

A disponibilidade de matéria-prima barata não pode ser determinante na escolha do local de produção de microalgas, mas apenas um dos fatores relacionados ao custo do processo (GREENWELL *et al.*, 2010). A escolha também deve considerar: clima, disponibilidade de água, consumo energético e demanda de terra. Se o clima for temperado, por exemplo, é possível utilizar duas cepas, uma para temperaturas quentes e outra para frias, ou usar emissões para aquecer a cultura (ESTADOS UNIDOS, 2010).

2.3 SISTEMAS PARA CULTIVO DE MICROALGAS

Biorreatores convencionais, do tipo tanques agitados, são comumente utilizados em processos heterotróficos com microalgas ou em ensaios de bancada, mas os sistemas empregados em larga escala geralmente são específicos para o processo fotossintético, devido à necessidade de iluminação da cultura e à sensibilidade das células a agitação mecânica (GREENWELL *et al.*, 2010). Os pré-requisitos dos sistemas de cultivo de microalgas são (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; CHISTI, 2007; GREENWELL *et al.*, 2010):

- a) elevada área de transferência de massa gás-líquido para fornecimento de CO₂ e remoção de O₂;
- b) pouco ou nenhum obstáculo à passagem de luz ao meio;
- c) máxima relação superfície por volume e baixa profundidade, para minimizar regiões de sombreamento na cultura;
- d) regime de escoamento turbulento para garantir a alternância das células entre regiões claras e escuras.

Os sistemas mais utilizados podem ser classificados em sistemas abertos e fechados (fotobiorreatores), ilustrados na FIGURA 4 (CHISTI, 2007). Os sistemas abertos são lagoas, tanques abertos e *raceways*, sendo este último o mais empregado dentre todos os sistemas de cultivo. O *raceway* consiste em um circuito fechado com profundidade de 0,2 a 0,3 m, no qual a agitação e a circulação são promovidas por pás e chicanas, como mostra a FIGURA 4 (a) (CHISTI, 2007; GREENWELL *et al.*, 2010). Neste tipo de reator, a troca gasosa ocorre predominantemente na superfície do meio e não é controlada, mas CO₂ pode ser injetado para controle do pH. A temperatura do meio não é controlada e a troca térmica é devido, principalmente, à evaporação natural, o que acarreta na redução de seu volume.

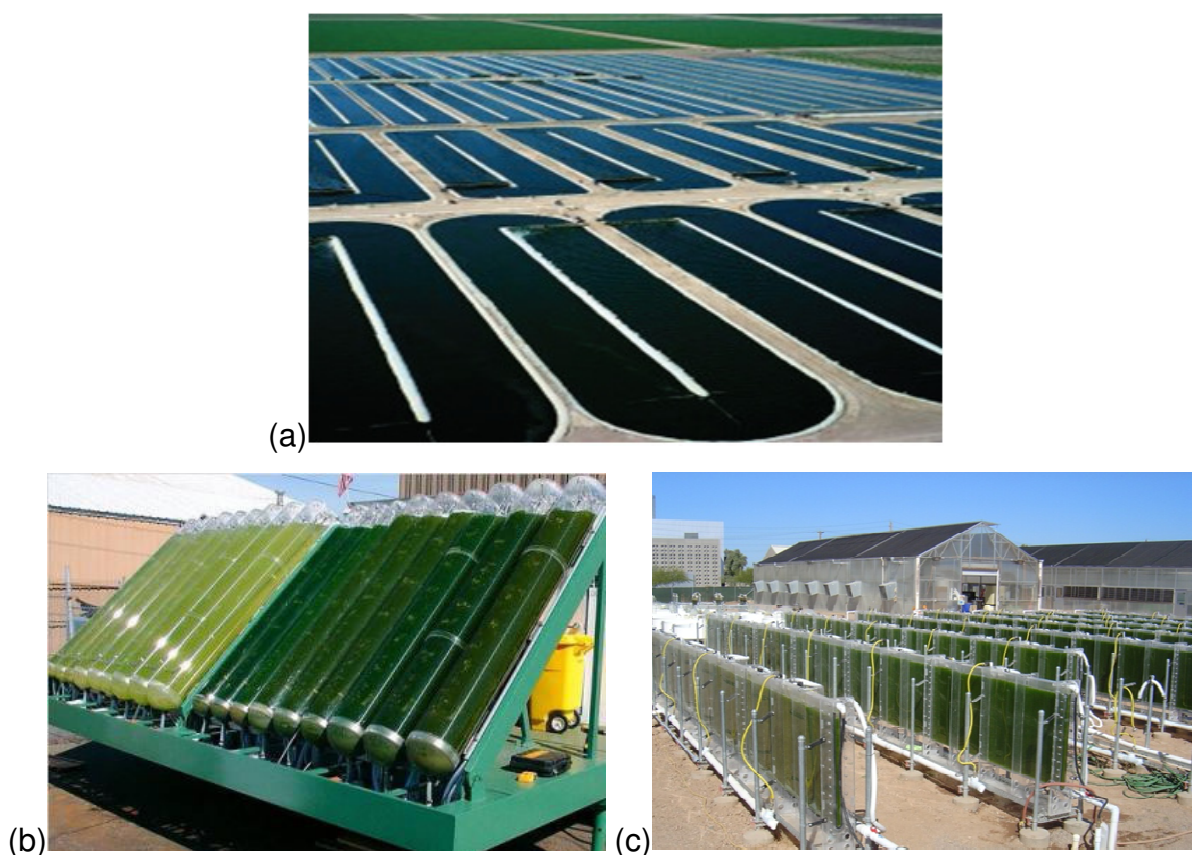


FIGURA 4 - CULTIVO DE MICROALGAS EM (a) TANQUE ABERTO, (b) FOTOBIORREATOR DO TIPO COLUNA E (c) FOTOBIORREATOR DO TIPO PLACAS PLANAS

FONTE: (a) POWER PLANT CCS (2011); (b) RICHARD (2011); (c) NANOVOLTAIX (2011)

Este é um sistema simples e de baixo custo; entretanto, a produtividade é baixa comparada aos sistemas fechados (devido à existência de gradientes de luz e nutrientes, e à sedimentação das células), a reduzida concentração final de biomassa prejudica a próxima etapa de recuperação e existe risco de contaminação por outras cepas de microalgas ou micro-organismos (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; CHISTI, 2007; GREENWELL *et al.*, 2010). Portanto, apesar de ser considerado a melhor opção para combustíveis devido ao custo, a aplicação é limitada a cepas que predominam no ecossistema da região, a cepas de crescimento rápido ou àquelas capazes de desenvolverem-se em meio seletivo, como em salinidade ou pH elevados, de modo que o crescimento de contaminantes seja reduzido (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998). Nos demais casos, o sistema fechado é mais indicado.

O sistema fechado, comumente chamado de fotobiorreator (FBR), apresenta menor risco de contaminação; produtividade volumétrica até 13 vezes maior; menor área ocupada; melhor controle das condições físico-químicas (pH, temperatura, concentração de nutrientes e disponibilidade de luz), da hidrodinâmica e da perda de CO₂; maior reprodutibilidade; e obtenção de culturas concentradas. Entretanto, apresenta limitações de projeto e escalonamento referentes ao grau de mistura e à velocidade de transferência de massa, devido à tendência de acumular O₂ (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; BITOG *et al.*, 2011; CHISTI, 2007; ESTADOS UNIDOS, 2010).

O custo bruto de instalação e de operação em sistema fechado é maior do que no aberto, porém, ao considerar a produtividade, o custo com base no produto final pode ser menor (CHISTI, 2007). A escolha do sistema de cultivo depende da aplicação, de acordo com a análise técnica e econômica (ESTADOS UNIDOS, 2010). Atualmente, a complexidade do controle e o custo do sistema fechado limitam esta tecnologia para a produção de fármacos e outros produtos de valor agregado (GREENWELL *et al.*, 2010).

Os sistemas fechados devem ser construídos com profundidade baixa e com material transparente, para evitar o efeito do sombreamento; podem ser operados em regime de batelada, semicontínuo ou contínuo; e a troca gasosa pode ser promovida por injeção de ar (utilizando tubos ou pedras porosas, por exemplo) ou difusão por membrana (BOSMA *et al.*, 2007; GREENWELL *et al.*, 2010).

Os sistemas fechados podem variar no mecanismo de circulação da cultura, no método para fornecer luz, no tipo de sistema de troca gasosa, no material utilizado para a construção e, principalmente, na configuração espacial e na geometria de seus compartimentos (GRIMA *et al.*, 1999). Com base no último critério, os sistemas podem ser classificados em fotobiorreatores do tipo colunas, painéis e tubulares.

A configuração típica dos fotobiorreatores do tipo coluna, ilustrado na FIGURA 4 (b), é uma coluna com injeção de ar na base (GREENWELL *et al.*, 2010). O diâmetro máximo é limitado a 0,4 m para permitir a passagem de luz através do meio, e o volume é limitado (aproximadamente 500 L) por causa do peso da estrutura (GREENWELL *et al.*, 2010). A presença das bolhas no interior da coluna diminui a eficiência da absorção de luz, por isso, também foram desenvolvidas colunas anulares com iluminação artificial interna se necessário (CHISTI, 2008; GREENWELL *et al.*, 2010). Este é um sistema bastante utilizado em pesquisas, mas pouco aplicado em larga escala devido às suas desvantagens (CARVALHO *et al.*, 2006):

- a) baixa relação área por volume, que resulta em predominância de regiões escuras e, conseqüentemente, baixa eficiência;
- b) sistema caro e frágil se construído em vidro, como é feito na maioria dos casos;
- c) difícil escalonamento, frequentemente feito aumentando a quantidade de reatores, ao invés do volume.

Os fotobiorreatores do tipo painéis são câmaras retangulares com espessura máxima de 0,10 m, dispostas verticalmente ou inclinadas ao sol, e que podem ser placas planas (FIGURA 4 (c)) ou sistema alveolar (CARVALHO *et al.*, 2006; GREENWELL *et al.*, 2010). O primeiro consiste em duas placas paralelas unidas nas bordas, com a circulação do meio promovida por injeção de ar ou por uma bomba mecânica (neste caso, o fluxo é horizontal) (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998). Por outro lado, o fotobiorreator alveolar é feito de material plástico alveolar, que apresenta divisões internas, as quais formam canais, concedem rigidez estrutural e garantem escoamento eficiente, promovido pela aeração (PULZ e SCHEIBENBOGEN, 1998; GREENWELL *et al.*, 2010). Este sistema alveolar é considerado um projeto versátil e é um dos dois fotobiorreatores disponíveis comercialmente (CARVALHO *et al.*, 2006).

A vantagem dos sistemas de painéis é que apresentam elevada relação área por volume, portanto, alta produtividade volumétrica (GREENWELL *et al.*, 2010). Contudo, pode ocorrer fotoinibição devido à baixa espessura; parte do volume útil é ocupada por bolhas; um sistema de controle de temperatura é necessário; e alguns sistemas apresentam acúmulo de O_2 por causa da elevada velocidade de crescimento (TREDICI *et al.*, 1991; CARVALHO *et al.*, 2006).

O fotobiorreator tubular também possui uma elevada relação área por volume, mas, diferente dos sistemas previamente citados, consiste em duas partes com funções distintas: compartimento de cultivo e sistema de troca gasosa. O meio de cultivo é mantido em circulação entre as duas partes, como indicado na FIGURA 5, através de bomba mecânica ou por circulação promovida pela aeração (SCRAGG *et al.*, 2002; CARVALHO *et al.*, 2006; CHISTI, 2007).

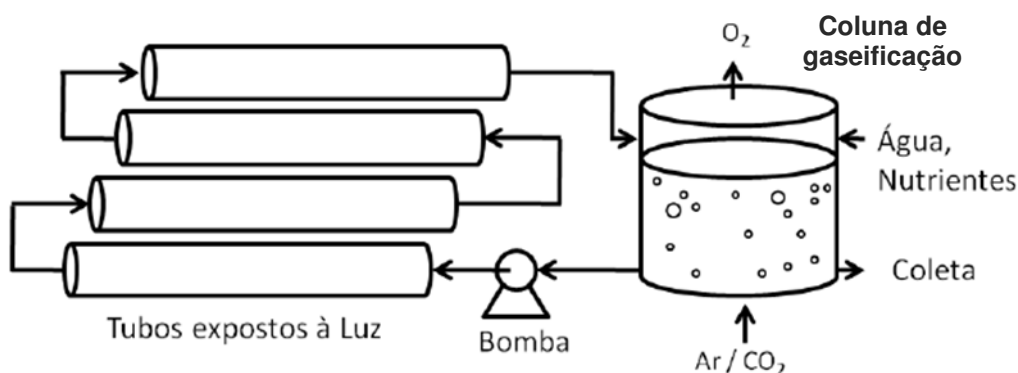


FIGURA 5 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE UM FOTOBIORREATOR TUBULAR E SEUS COMPARTIMENTOS

FONTE: SATYANARAYANA *et al.* (2011)

O compartimento de cultivo é a parte do fotobiorreator com maior eficiência de uso da luz e, conseqüentemente, maior velocidade de crescimento; por isso, é indicado que este compartimento represente a maior porção do volume do fotobiorreator. Este compartimento consiste em um arranjo de tubos, que podem variar em número, na disposição espacial (em paralelo ou em série) e na configuração (retos horizontais, retos verticais, helicoidais ou forma alfa) (GREENWELL *et al.*, 2010). O projeto dos tubos, incluindo a sua disposição, deve ser feito de modo a minimizar qualquer efeito de sombreamento; por isso, os materiais mais comuns são o vidro, o plástico e o policarbonato, e o diâmetro utilizado é de até 0,04 m preferencialmente, mas diâmetros de até 0,1 m também

podem ser usados. Próximo à parede dos tubos, ocorre uma atenuação exponencial da luz, devido ao espalhamento e absorção da luz pela célula, resultando em regiões com sombreamento mesmo em diâmetro pequeno, além do sombreamento causado por outros tubos (RUBIO *et al.*, 1999; POSTEN, 2009).

O comprimento dos tubos geralmente é até 80 m, mas este valor depende principalmente da concentração de biomassa, da intensidade luminosa, da vazão de meio e da concentração de O₂ nos tubos, conforme será descrito na seção 2.4.1 (CHISTI, 2007; CHISTI, 2008). No interior dos tubos, a presença de bolhas deve ser evitada, uma vez que elas prejudicam a passagem da luz (CHISTI, 2007).

O fluxo no interior dos tubos deve ser turbulento, a fim de evitar sedimentação das células e promover a alternância rápida entre regiões claras e escuras, através do movimento radial, de modo a reduzir a fotoinibição, a fotolimitação e os danos foto-oxidativos (CHISTI, 2007). Contudo, tensões de cisalhamento que resultam em microturbilhões no fluido de mesmo tamanho que a célula causam dano celular, por isso, devem ser minimizadas; na maioria dos casos, um tamanho de microturbilhão maior que 50 µm é aceitável (MOLINA *et al.*, 2001). Chicanas podem ser usadas para melhorar o grau de mistura sem danificar a célula (GREENWELL *et al.*, 2010).

Enquanto o compartimento de cultivo é a região onde ocorre o crescimento significativo da biomassa, no sistema de troca gasosa é feita a remoção do O₂ gerado e o fornecimento de CO₂. A transferência gasosa pode ser feita passivamente, através de membranas permeáveis a gás, ou ativamente, através da injeção de ar utilizando tubos perfurados ou pedras porosas (KUMAR *et al.*, 2010). O tempo de retenção no sistema de troca gasosa deve ser reduzido, porque a velocidade de crescimento é inferior àquela presente no compartimento de cultivo (CHISTI, 2007).

O sistema mais utilizado assemelha-se à região *riser* de um reator do tipo *airlift* e neste trabalho será denominado coluna de gaseificação (RUBIO *et al.*, 1999). Em alguns casos, a coluna é utilizada apenas para remover o O₂, de modo que o CO₂ (puro ou misturado com ar) é injetado diretamente nos tubos do compartimento de cultivo de acordo com o pH (MOLINA *et al.*, 2001). A coluna de gaseificação também é responsável por promover o escoamento, em determinados casos em que não há bomba mecânica (MOLINA *et al.*, 2001).

O controle da temperatura neste sistema pode ser feito por trocador de calor ou por aspersão de água sobre o compartimento de cultivo (BOUSSIBA *et al.*, 2000; HALL *et al.*, 2003). Este trocador de calor pode ser instalado em um reservatório entre os tubos e a coluna, no qual também podem ser feitas a coleta e a adição de meio novo (CHISTI, 2007).

Os fotobiorreatores tubulares são classificados de acordo com a configuração dos seus tubos (CARVALHO *et al.*, 2006). Nos sistemas horizontais, representados pela FIGURA 6, os tubos são dispostos paralelamente entre si e em relação ao chão, formando apenas um ou dois níveis geralmente e, por isso, ocupam uma área maior. Apesar do elevado custo deste sistema, a empresa Algatech utiliza um FBR deste tipo na segunda etapa da produção de astaxantina com a microalga *Haematococcus pluvialis*, que exige elevada incidência solar sobre as células (BOUSSIBA *et al.*, 2000).



FIGURA 6 - FOTOBIORREATOR TUBULAR DESENVOLVIDO PELO
NPDEAS/UFPR

FONTE: A Autora (2012)

Um fotobiorreator helicoidal já é comercializado pela empresa Biotechna (CARVALHO *et al.*, 2006). Neste sistema, os tubos são dispostos formando uma

espiral contínua reta ou cônica, com iluminação em seu interior, se necessário, como mostra a FIGURA 7 (a) (SCRAGG *et al.*, 2002; WATANABE e SAIKI, 1997). As vantagens dos FBR helicoidais atuais são bom controle de temperatura, já que utilizam trocadores de calor, e maior área de troca gasosa; porém, é importante considerar que o trocador de calor usado nestes sistemas pode ser aplicado em outras configurações (como os FBR horizontais, por exemplo) e o aumento da área de troca gasosa, que ocorre no compartimento de cultivo, prejudica a passagem da luz (HALL *et al.*, 2003). A principal vantagem que destaca os FBR helicoidais é a facilidade de escalonamento, com exceção do fotobiorreator cônico (CARVALHO *et al.*, 2006).

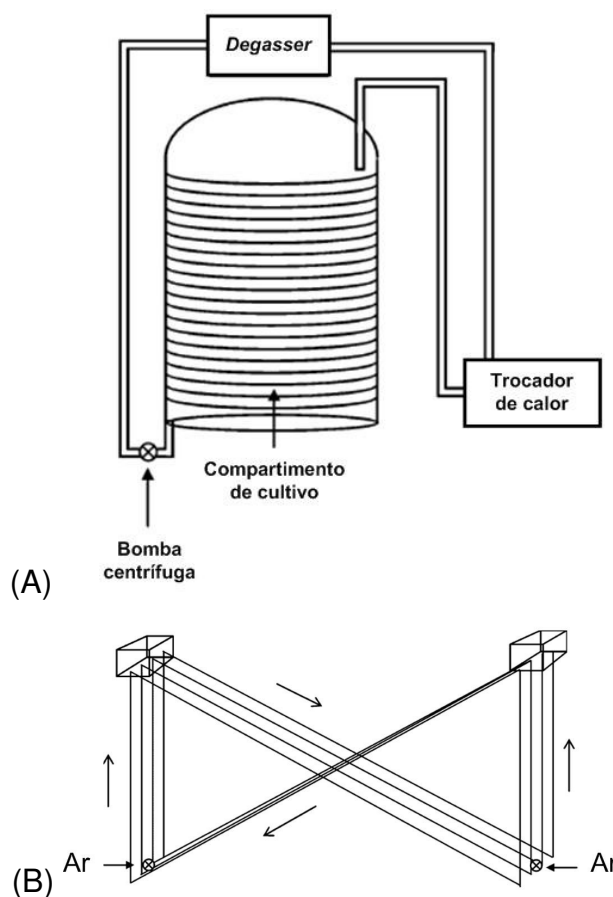


FIGURA 7 - DESENHO ESQUEMÁTICO DE FOTOBIORREATOR TUBULAR (a) HELICOIDAL E (b) EM FORMATO ALFA

FONTE: CARVALHO *et al.* (2006)

A terceira configuração de FBR tubular, o formato alfa, é pouco estudada. Este sistema utiliza uma bomba *airlift* para promover a circulação do meio e a troca gasosa, como mostra a FIGURA 7 (b) (CARVALHO *et al.*, 2006).

Os fotobiorreatores tubulares, em geral, apresentam elevada produtividade volumétrica e por área, contudo, a variação de temperatura ao longo do dia é muito grande se não houver trocador de calor, o escalonamento em alguns casos ainda é complexo e o elevado custo pode inviabilizar seu uso para algumas aplicações (CARVALHO *et al.*, 2006).

Atualmente a maior parte da produção de microalgas é feita usando sistemas abertos, devido à simplicidade de operação e ao baixo custo, apesar da baixa produtividade (POSTEN, 2009). Todavia, para micro-organismos sensíveis a contaminação e cujo produto final é susceptível à degradação microbiológica, o fotobiorreator fechado é a melhor opção (CARVALHO *et al.*, 2006). Os sistemas fechados também devem ser usados para aplicações farmacêuticas e de cosméticos, que requerem reprodutibilidade e Boas Práticas de Fabricação (PULZ, 2001).

Dentre os sistemas fechados, todos apresentam vantagens e desvantagens, logo, a escolha depende do processo, da espécie envolvida, do produto final, da avaliação econômica e da localização da instalação (CARVALHO *et al.*, 2006; POSTEN, 2009). O principal critério de comparação empregado na escolha do FBR é a produtividade por área ocupada, mas, a eficiência da fotoconversão pode ser aplicada para processos que envolvem a produção de biocombustíveis (POSTEN, 2009). Entretanto, estes parâmetros dependem de inúmeros fatores além da configuração do sistema de cultivo, como, por exemplo, a intensidade e a duração da luz, a temperatura ao longo do processo e a concentração de CO₂ no gás (POSTEN, 2009). Portanto, não é válido comparar dois sistemas que foram submetidos a condições diferentes e, principalmente, que utilizam cepas diferentes. A comparação seria possível utilizando modelos matemáticos que descrevessem cada fotobiorreator, assim, seria possível padronizar os parâmetros de entrada do modelo (micro-organismo e condições climáticas) e comparar a produtividade ou a fotoconversão resultante.

2.4 PROJETO DE FOTOBIORREATOR TUBULAR

Os fotobiorreatores tubulares são considerados uma configuração promissora para compostos de alto valor agregado, porém, projetar e escalonar este

tipo de sistema são tarefas complexas (RUBIO *et al.*, 1999; HALL *et al.*, 2003). Apesar das diferentes configurações apresentadas na literatura, poucos são os trabalhos que descrevem como foi ou deve ser feito o escalonamento, dos quais o mais completo é o de MOLINA *et al.* (2001). Independente da configuração do FBR, o projeto deve considerar: fornecimento eficiente e efetivo de luz, fornecimento de CO₂ com mínimas perdas, remoção de O₂ gerado, e fácil ampliação de escala (GRIMA *et al.*, 1999). Ainda não existe um método sistemático padronizado para o dimensionamento de um FBR tubular, mas algumas das abordagens possíveis serão descritas nesta seção (GRIMA *et al.*, 1999).

2.4.1 Compartimento de cultivo

O compartimento de cultivo deve captar a luz solar eficientemente, ocupar área reduzida, e apresentar mínima região escura e pouca resistência ao fluxo (MOLINA *et al.* 2001). O diâmetro dos tubos pode ser dimensionado considerando a intensidade luminosa média no interior dos tubos e a velocidade de crescimento em função da luz: o diâmetro deve ser relativamente grande para que a produtividade por área ocupada seja alta, mas, não pode ser muito grande, pois as regiões escuras (com intensidade luminosa abaixo da saturação) aumentam e a produtividade é reduzida. Para cada diâmetro, por exemplo, Molina *et al.* (2001) calcularam a produtividade por área ocupada (variando o espaçamento entre os tubos) que poderia ser alcançada em regime contínuo e, assim, escolheram o diâmetro mais apropriado.

A disposição dos tubos deve ser definida com o intuito de minimizar o sombreamento gerado por cada tubo aos tubos próximos, mas, também, maximizar a produtividade por área ocupada pelo sistema, compensando cada fator (MOLINA *et al.* 2001).

No interior dos tubos, a mistura deve ser suficiente para: evitar floculação, sedimentação e incrustação da microalga na parede; evitar a formação de pontos mortos (sem circulação e com baixa velocidade de crescimento); garantir uniformidade radial do pH, das concentrações de nutrientes e da temperatura; e garantir alternância das células entre as regiões claras e escuras (MOLINA *et al.*,

2001; BITOG *et al.*, 2011; KUMAR *et al.*, 2010). Nos casos em que há injeção de gás nos tubos, a turbulência gerada nos pontos de injeção também facilita a transferência de massa (BITOG *et al.*, 2011). Contudo, a turbulência deve ser limitada, para evitar dano à célula (MOLINA *et al.*, 2001).

Portanto, a velocidade líquida mínima nos tubos é determinada pelo regime de escoamento e pela frequência de períodos claros/escuros (mínimo 1 Hz), que é estimada por modelos matemáticos; enquanto que a máxima depende do tamanho dos microturbilhões formados, que não devem ultrapassar 50 μm (MOLINA *et al.* 2001; POSTEN, 2009). A velocidade pode ser escolhida neste intervalo, considerando também as limitações do material do fotobiorreator (MOLINA *et al.* 2001). Se desejado, o grau de mistura pode ser melhorado utilizando misturadores estáticos (por exemplo, chicanas) (UGWU *et al.*, 2002).

O tempo de residência nos tubos deve ser o suficiente para consumir praticamente todo o CO_2 ou atingir concentrações inibitórias de O_2 (400% de saturação, por exemplo), o que ocorrer primeiro (MOLINA *et al.* 2001). Quando CO_2 concentrado é injetado nos tubos para controlar o pH, por exemplo, o O_2 acumulado pode inibir o crescimento antes de esgotar o CO_2 ; ao contrário do que ocorre quando ar atmosférico é utilizado. Portanto, o comprimento dos tubos está diretamente relacionado à velocidade de crescimento da microalga a ser empregada e aos coeficientes de rendimento de CO_2 e O_2 com base na biomassa produzida (MOLINA *et al.* 2001).

Para os sistemas com injeção de CO_2 no compartimento de cultivo, a velocidade de transferência gasosa nos tubos também deve ser otimizada. Este parâmetro não foi incluído no dimensionamento do fotobiorreator de Molina *et al.* (2001), porém, os parâmetros vazão e concentração de CO_2 no gás foram ajustados após a construção do FBR, experimentalmente (SOBCZUK *et al.*, 2000). Apesar das tentativas de otimização, o sistema ainda apresenta perda de CO_2 para a atmosfera nas condições de crescimento significativo (SOBCZUK *et al.*, 2000).

Ao aumentar a escala do fotobiorreator com o intuito de manter a produtividade, o tempo de residência nos tubos e a frequência dos períodos claro/escuro devem ser mantidos constantes, variando simultaneamente a vazão do meio, o diâmetro e o comprimento dos tubos (GRIMA *et al.*, 1999). Outra maneira de aumentar a escala é multiplicar o número de tubos oriundos da mesma coluna de gaseificação (GRIMA *et al.*, 1999).

2.4.2 Bomba de circulação

O fluxo turbulento no interior dos tubos pode ser gerado utilizando uma bomba mecânica ou um sistema pneumático. As vantagens da bomba mecânica são o baixo consumo energético, a redução da presença de bolhas no compartimento de cultivo; a facilidade de controle da vazão e da transferência de massa de forma independente; e facilidade de dimensionamento (CHISTI, 2008; ZHANG *et al.*, 2002). Apesar de existirem relatos de dano causado às células pela bomba mecânica, este dano pode ser reduzido ou evitado na escolha da bomba e ao utilizar de cepas de maior resistência (SCRAGG *et al.*, 2002; CARVALHO *et al.*, 2006).

O sistema pneumático consiste em uma coluna com injeção de ar, que segue o mesmo princípio de um reator *airlift*. As vantagens deste sistema são: ausência de partes móveis que diminui o risco de contaminação, ausência de peças de movimentação que possam falhar, menor custo de instalação, e menor dano à célula comparado ao bombeamento mecânico (CHISTI, 2008).

O projeto do sistema pneumático depende principalmente da perda de carga no compartimento de cultivo e a diferença na fração volumétrica de gás nas tubulações com escoamento para cima e para baixo, além das propriedades do fluido, de modo que a remoção total das bolhas é importante para maximizar a velocidade líquida induzida. Neste caso, com base no comprimento dos tubos, no diâmetro dos tubos e no diâmetro da coluna, é possível determinar a altura da coluna mínima necessária para um intervalo de valores de vazão de gás (MOLINA *et al.*, 2001).

2.4.3 Coluna de gaseificação

A coluna de gaseificação deve ser de fácil ampliação de escala, eficiente no fornecimento de CO₂ e na remoção de O₂, e deve evitar que as bolhas de gás passem para os tubos (CHISTI, 2008; TREDICI *et al.*, 1997). No processo produtivo de H₂, a recuperação deste gás na coluna de gaseificação também deve ser eficiente.

A transferência gasosa deve ser otimizada com base no coeficiente global de transferência de massa da coluna (k_La), que depende principalmente do tempo de residência das bolhas, da área de transferência e do grau de mistura da fase líquida (ver seção 2.5.3). O valor do k_La pode ser melhorado utilizando misturadores estáticos, que, além de intensificarem a turbulência, aumentam o tempo de residência do gás no sistema e quebram as bolhas, aumentando a área de troca (UGWU *et al.*, 2002; RYU *et al.*, 2009). O dimensionamento da coluna também depende do teor de CO₂ no gás de alimentação, no sentido que uma fração de CO₂ baixa deve ser compensada por um k_La alto na coluna (ZHANG *et al.*, 2002).

O CO₂ pode ser fornecido na sua forma pura, injetado intermitente ou continuamente, ou misturado ao ar de entrada (GRIMA *et al.*, 1999; SOBCZUK *et al.*, 2000). Apesar do CO₂ ser frequentemente aplicado em elevadas concentrações para garantir o controle do pH e elevadas velocidades de crescimento, o fornecimento de ar enriquecido com baixa concentração de CO₂, 1% (v/v) por exemplo, pode ser suficiente para eliminar a limitação do crescimento pelo carbono, havendo apenas limitação por luz, em alguns casos (CARVALHO *et al.*, 2006; SOBCZUK *et al.*, 2000). O fornecimento de CO₂ deve ser controlado para reduzir, se possível, a perda de CO₂ para a atmosfera, a fim de diminuir custos com o gás e elevar a retenção de CO₂ das emissões poluentes (FAN *et al.*, 2008; RUBIO *et al.*, 1999).

A remoção do O₂ é geralmente feita simultaneamente ao fornecimento de CO₂ na troca gasosa, de modo que dispensa a necessidade de um sistema próprio. Porém, a concentração de O₂ no ar de entrada, se for utilizado ar puro, é elevada, logo, a remoção do gás é limitada. Além disso, a transferência de O₂ prejudica a contradifusão do CO₂, ao diluir sua fração molar na fase gasosa e, assim, reduzir o gradiente motriz da difusão (GRIMA *et al.*, 1999). A fim de melhorar as duas trocas gasosas, sugere-se diminuir o teor de O₂ no gás de entrada, borbulhando-o em um reator com solução de sulfito de sódio; contudo, é provável que haja perda de CO₂ nessa solução por troca gás-líquido (KUMAR *et al.*, 2010).

A troca gasosa na coluna de gaseificação pode ser promovida por injeção de ar ou membrana de fibra oca, entre outros métodos (KUMAR *et al.*, 2010). A injeção de ar apresenta boa eficiência, menor custo e ausência de regiões escuras, por isso, é o mais utilizado (KUMAR *et al.*, 2010). O sistema de membranas, por outro lado, permite utilizar pressões menores do gás, permite controle independente da vazão gasosa e da líquida, evita que o CO₂ atinja concentrações inibitórias e previne a

perda e o desperdício de CO₂, pois o gás é mantido em recirculação no sistema (FERREIRA *et al.*, 1998; CARVALHO e MALCATA, 2001). Contudo, os sistemas de membrana necessitam de manutenção frequente, para remover a biomassa aderida, e apresentam baixa durabilidade (KUMAR *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 1998).

A injeção de ar pode ser feita por tubo perfurado, pedra porosa, tubo de silicone e membrana para aspersão de bolhas (FAN *et al.*, 2008; FERREIRA *et al.*, 1998). A membrana resulta em bolhas pequenas, apresentando alta eficiência de transferência, porém, o modo de operação deste sistema é complexo, o escalonamento é difícil, e as bolhas podem ser carregadas para os tubos, por serem muito pequenas (FAN *et al.*, 2008). Em geral, o crescimento das microalgas é pouco afetado pelo mecanismo de fornecimento de CO₂ propriamente dito, mas é afetado pela eficiência, portanto, a escolha depende da avaliação econômica (FERREIRA *et al.*, 1998).

Nos sistemas com injeção de ar, a fase líquida e a fase gasosa devem ser separadas no final da coluna, no compartimento denominado degaseificador, que possui uma abertura superior para saída do gás, e uma entrada e uma saída para o meio no fundo (MOLINA *et al.*, 2001). O volume ocupado deve ser mínimo, devido à baixa disponibilidade de luz em seu interior, e a distância entre a entrada e saída do líquido é determinada de modo que o tempo de subida da bolha seja menor do que o tempo de residência do meio no degaseificador (MOLINA *et al.*, 2001). Aconselha-se também que o fundo seja inclinado para evitar acúmulo de biomassa (MOLINA *et al.*, 2001).

Apesar da importante influência das concentrações limitantes de CO₂ e O₂, o cálculo da velocidade de transferência de massa necessária para obter a produtividade desejada não faz parte da maioria dos processos de dimensionamento de FBR (BABCOCK *et al.*, 2002). No exemplo de Molina *et al.* (2001), a coluna também tinha função de promover a circulação do meio, por isso, o dimensionamento foi feito principalmente com base na velocidade líquida induzida. O fluxo global de transferência de massa foi calculada para verificar se o dimensionamento obtido era suficiente para remover o O₂, de 300% a 150% da concentração em solução em equilíbrio com ar (a 1 atm). Conforme relatado na seção 2.4.2, a transferência de massa de CO₂ não foi avaliada.

A remoção do O₂ atualmente é considerada um dos fatores limitantes ao escalonamento de fotobiorreatores fechados, assim como o fornecimento de CO₂, se

forem avaliadas as perdas para a atmosfera e os gastos na aquisição do gás (CARVALHO *et al.*, 2006). Portanto, as transferências gasosas na coluna de gaseificação devem ser melhor estudadas a fim de desenvolver um melhor dimensionamento do sistema.

2.4.4 Exemplos de projetos de FBR tubular

As configurações dos fotobiorreatores tubulares existentes são variadas. O QUADRO 2 apresenta as principais diferenças entre cinco destes sistemas: o FBR horizontal desenvolvido pelo NPDEAS (UFPR), o FBR horizontal desenvolvido por Molina *et al.* (2001), o FBR horizontal utilizado pela empresa Algatech na produção de astaxantina (BOUSSIBA *et al.*, 2000), o FBR helicoidal estudado por Hall *et al.* (2003), e o FBR helicoidal usado por Scragg *et al.* (2002).

	NPDEAS	ALGATECH	MOLINA ET AL. (2001)	HALL ET AL. (2003)	SCRAGG ET AL. (2002)
Disposição dos tubos	Horizontal (53 níveis)	Horizontal (1 nível)	Horizontal (2 níveis)	Helicoidal (26 níveis) (a)	Helicoidal (122 níveis)
Diâmetro dos tubos	50 mm (nominal)	32 mm	60 mm (externo)	30 mm	25,2 mm (interno)
Comprimento dos tubos	265 m	-	80 m	106 m	310 m (a)
Material	PVC transparente	PVC, acrílico ou policarbonato	Acrílico	Plástico	PVC transparente
Tipo de bomba	Mecânica	<i>Airlift</i>	<i>Airlift</i>	<i>Airlift</i>	Mecânica
Ponto de adição de CO ₂	Na coluna	Nos tubos	Nos tubos	Nos tubos	Nos tubos
Fonte de CO ₂	Ar atmosférico	Ar enriquecido com CO ₂	Ar enriquecido com CO ₂	Ar enriquecido com CO ₂	Ar atmosférico
Controle de temperatura	Não	Sim	Sim	Sim	Não
Volume total	7,38 a 9,38 m ³ (a)	0,1 a 1 m ³	0,2 m ³	0,075 m ³	0,23 m ³

(a) Valores estimados

QUADRO 1 - COMPARAÇÃO ENTRE CINCO CONFIGURAÇÕES EXISTENTES DE FOTOBIOREATORES TUBULARES

FONTE: A autora (2012), BOUSSIBA *et al.* (2000), MOLINA *et al.* (2001), HALL *et al.* (2003) e SCRAGG *et al.* (2002)

O NPDEAS (UFPR) desenvolveu um FBR tubular horizontal, indicado na FIGURA 6, com o objetivo de atingir elevada produtividade por área e diminuir o custo de instalação e operação. O FBR foi construído com tubos de 5 m de comprimento e 0,05 m de diâmetro interno, feitos de PVC transparente, compondo 14 séries independentes de 265 m de comprimento cada. O meio de cultivo das séries é misturado e bombeado para a coluna de gaseificação ($0,076 \text{ m}^3$), que consiste em um tubo de PVC de 0,11 m de diâmetro nominal com 8 m de altura e entrada de ar na base. Esta coluna tem função de promover a transferência de O_2 e CO_2 , mas o dimensionamento não envolveu o cálculo da velocidade de transferência de massa.

No topo da coluna, uma caixa d'água (volume total 2 m^3) é utilizada como degaseificador, região onde são removidas as bolhas antes do meio retornar aos tubos. O volume do degaseificador, monitorado por meio de um indicador de nível, é geralmente mantido acima do necessário para remoção das bolhas, para garantir que a evaporação gradativa não prejudique sua eficiência, assim, o volume útil do fotobiorreator pode oscilar entre $7,38 \text{ m}^3$ e $9,38 \text{ m}^3$. O fotobiorreator foi instalado em ambiente aberto, sem controle de temperatura ou pH. Este sistema ainda está em fase de testes, por isso, não existe uma estimativa de produtividade.



FIGURA 8 - FOTOGRAFIA DO FOTOBIORREATOR TUBULAR DA EMPRESA ALGATECH PARA A SEGUNDA ETAPA DE PRODUÇÃO DE ASTAXANTINA

FONTE: ALGATECH (2012)

A empresa Algatech utiliza dois sistemas de cultivo para produção da astaxantina, devido a condições diferentes de cultivo em cada fase do crescimento

das microalgas. Na segunda etapa, que necessita de elevada intensidade luminosa e apenas CO_2 como nutriente, a empresa utiliza um FBR tubular, obtendo produtividade elevada de biomassa de $0,4 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Neste sistema, a temperatura é controlada por aspersão de água sobre os tubos, como mostra a FIGURA 8 (BOUSSIBA *et al.*, 2000).

No sistema de Molina *et al.* (2001), esquematizado na FIGURA 9, o meio é movimentado pneumaticamente através da injeção de ar na coluna de gaseificação e CO_2 é injetado no início dos tubos do compartimento de cultivo sob demanda, quando o pH aumenta. A produtividade de biomassa obtida é elevada, superior a $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ em regime contínuo, mas isso é devido à injeção de CO_2 concentrado diretamente nos tubos e o controle de temperatura dos tubos, feito pela imersão dos tubos numa piscina com temperatura constante (que dificultaria um aumento de escala). A coluna de gaseificação possui 4 m de altura e, apesar de ser usada apenas para a troca de O_2 , poderia ser usada para fazer parte da transferência do CO_2 .

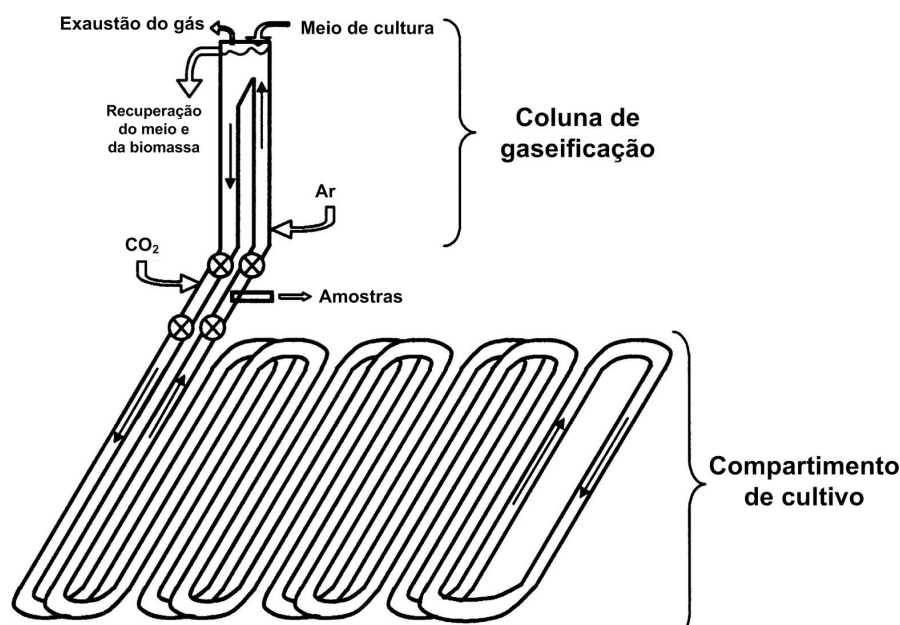


FIGURA 9 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FOTOBIORREATOR TUBULAR
DESENVOLVIDO POR MOLINA *et al.* (2001)

FONTE: MOLINA *et al.* (2001)

O FBR helicoidal de Hall *et al.* (2003) utiliza circulação promovida por ar, usando uma coluna de gaseificação de 2 m, conectada ao degaseificador. O meio circula de baixo dos tubos do compartimento de cultivo para cima, de onde vai para

a coluna e desce novamente, passando por um sistema de resfriamento. A produtividade de biomassa alcançada é de $1,4 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ em regime contínuo, mas os autores salientam que a turbulência e a transferência de massa devem ser melhorados.

O FBR de Scragg *et al.* (2002) diferencia-se por usar iluminação artificial no interior do loop. Apesar disso, a produtividade de biomassa é baixa, $0,04 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, provavelmente devido ao uso de ar puro.

2.5 MODELAGEM MATEMÁTICA APLICADA A FOTOBIORREATORES

Um modelo matemático do fotobiorreator pode ser usado para simular o crescimento das microalgas usando diferentes cepas, condições climáticas e configurações do sistema de cultivo, e, assim, pode ser usado como uma ferramenta para guiar a seleção do melhor processo e fotobiorreator para cada região e para cada produto, diminuindo a quantidade de experimentos necessários (GREENWELL *et al.*, 2010). A principal vantagem do modelo seria permitir a comparação entre projetos distintos de FBR para a mesma cepa e a mesma condição climática, sem a necessidade de construir os equipamentos.

Para tal finalidade, o modelo deve descrever principalmente a transferência gasosa que ocorre na coluna de gaseificação, a intensidade luminosa no interior do reator e a velocidade de crescimento em função da intensidade da luz e da concentração do CO_2 no meio de cultivo (GREENWELL *et al.*, 2010). Modelos que descrevem a intensidade luminosa e seu efeito sobre o crescimento são frequentes na literatura (CORNET *et al.*, 1998; FERNANDEZ *et al.*, 1997), mas os modelos para transferência gasosa são limitados, apesar de existirem modelos para o efeito dos gases sobre a velocidade de crescimento (KURANO e MIYACHI, 2005; LI, XU e SU, 2003).

Um modelo matemático que descreva a transferência de massa na coluna de gaseificação pode ser usado para dimensionar o equipamento ou melhorar as condições de operação, a fim de obter elevadas velocidades de crescimento, sem desperdício de CO_2 e sem inibição do crescimento por O_2 (GREENWELL *et al.*,

2010). O mesmo modelo pode ser usado para a coluna de gasificação para ambos sistemas tubulares, ou seja, os horizontais ou os helicoidais.

O modelo matemático a ser utilizado para as colunas de gaseificação deve ser capaz de prever as concentrações de CO_2 e O_2 na saída da coluna, na fase líquida e na fase gasosa, e, para isso, deve também ser capaz de descrever essas concentrações em qualquer posição do interior da coluna. Os fenômenos que ocorrem na coluna e que podem influenciar o balanço de massa são: a convecção e a difusão destes componentes nas coordenadas cilíndricas x , r e θ , a transferência de massa na interface gás-líquido; e a velocidade da reação de consumo e geração dos componentes na fase líquida (incluindo o equilíbrio químico $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$). Estes fenômenos estão representados em detalhe, para a fase líquida, na FIGURA 10, considerando um volume de controle de dimensões $(\Delta x) \times (\Delta r) \times (\Delta \theta)$. Na fase gasosa, não há reação, mas os demais fenômenos estão presentes.

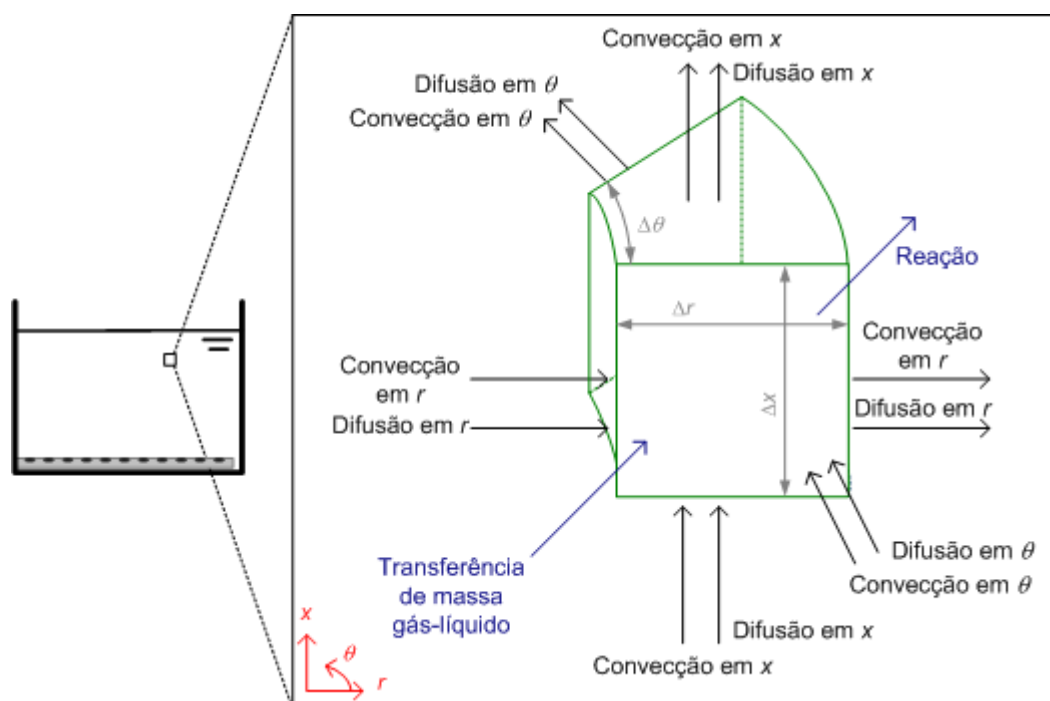


FIGURA 10 - FLUXOGRAMA DOS FENÔMENOS DE TRANSPORTE DE MASSA E REAÇÕES REFERENTES À FASE LÍQUIDA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO

FONTE: A Autora (2012)

A modelagem matemática da concentração do CO_2 é complexa, pois envolve a transferência de massa gás-líquido, o equilíbrio químico entre as formas

de CO₂ e a velocidade de consumo de cada forma de carbono pela célula. A velocidade de consumo de CO₂ pela célula na coluna é significativamente menor do que a velocidade de transferência de massa na interface, por isso, não será considerada. Apesar da importância das trocas gasosas em fotobiorreatores, tem poucos modelos que as descrevem, dos quais se destacam os modelos de Cornet *et al.* (1998), de Rubio *et al.* (1999), e de Boyadjiev e Merchuk (2008). Modelos para sistemas de fermentação aeróbia, como o de Luttmann *et al.* (1983), também podem ser relevantes para este projeto, contanto que as devidas adaptações sejam feitas.

Nesta seção serão apresentados os modelos encontrados na literatura para descrever os fenômenos que ocorrem na coluna de gaseificação.

2.5.1 Modelo matemático de Cornet *et al.* (1998)

Cornet *et al.* (1998) desenvolveram modelos para reatores do tipo tanques agitados e tubular de fluxo pistonado, para O₂ e o CO₂. Ao considerar o fluxo pistonado, os termos convectivos e dispersivos são eliminados, com exceção do termo que descreve a convecção axial. Para o oxigênio, o termo de difusão gás-líquido não foi considerado, mas, nenhuma justificativa para esta simplificação foi apresentada. A variação de intensidade luminosa no interior do reator gera velocidades de crescimento diferentes em posições diferentes, por isso, foi empregada a média do consumo de O₂ na seção do reator para obter a equação (2.1) para a fase líquida:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} = -v_{L,x} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} + R_{O_2} \quad (2.1)$$

na qual C_{O_2} é a concentração de O₂ na fase líquida (mol m⁻³), t é o tempo de processo (s), $v_{L,x}$ é a velocidade linear da fase líquida na direção x (m s⁻¹) e R_{O_2} é a velocidade de reação do O₂ (mol m⁻³ s⁻¹).

A equação para a fase gasosa foi obtida por meio do balanço de massa global, sem discriminação das fases. Neste caso, a convecção na fase líquida e a taxa de acúmulo são desprezíveis perante a convecção na fase gasosa, de modo a obter a equação (2.2):

$$\frac{\partial(\dot{n}y_{O_2})}{\partial V} = (1 - \varepsilon) \cdot R_{O_2} \quad (2.2)$$

na qual \dot{n} é a vazão molar da fase gasosa (mol s^{-1}), V é volume total do sistema (m^3), y_{O_2} é fração molar de O_2 na fase gasosa e ε é o *holdup* do gás.

Se houver pouca variação na composição da fase gasosa, o aumento da fração molar pode ser considerado linear, o que permite a integração da equação (2.2).

Para o CO_2 , foi incluído o termo de transferência de massa gás-líquido e cada forma de CO_2 foi considerada individualmente na fase líquida, sendo o consumo (médio) atribuído ao bicarbonato. Para pH constante, obtiveram as equações (2.3) a (2.5) para cada forma de carbono:

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} = -v_{L,x} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial x} + k'_{-1} \cdot C_{HCO_3} \cdot C_H - k'_1 \cdot C_{CO_2} + E \cdot k_L a_{L,CO_2} (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}) \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial C_{HCO_3}}{\partial t} = -v_{L,x} \frac{\partial C_{HCO_3}}{\partial x} + \quad (2.4)$$

$$k'_1 \cdot C_{CO_2} + k'_{-2} \cdot C_{CO_3} \cdot C_H - k'_{-1} \cdot C_{HCO_3} \cdot C_H - k'_2 \cdot C_{HCO_3} + R_{HCO_3}$$

$$\frac{\partial C_{CO_3}}{\partial t} = -v_{L,x} \frac{\partial C_{CO_3}}{\partial x} + k'_2 \cdot C_{HCO_3} - k'_{-2} \cdot C_{CO_3} \cdot C_H \quad (2.5)$$

na qual C_{CO_2} é a concentração de CO_2 na fase líquida (mol m^{-3}), k'_{-1} é a constante de velocidade da reação inversa à reação de hidrólise do CO_2 ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), C_{HCO_3} é a concentração de HCO_3^- na fase líquida (mol m^{-3}), C_H é a concentração de H^+ na fase líquida (mol m^{-3}), k'_1 é a constante de velocidade da reação direta de hidrólise do CO_2 (s^{-1}), E é o *enhancement factor* (ver seção 2.7), $k_L a_{L,CO_2}$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa do CO_2 na fase líquida (s^{-1}), $C_{CO_2}^*$ é a concentração de CO_2 na interface em equilíbrio com a fase gasosa (mol m^{-3}), k'_{-2} é a constante de velocidade da reação inversa à reação de ionização do HCO_3^- ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$), C_{CO_3} é a concentração de CO_3^{2-} na fase líquida (mol m^{-3}), k'_2 é a constante de velocidade da reação direta de hidrólise do CO_2 (s^{-1}) e R_{HCO_3} é a velocidade de reação do HCO_3^- ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

Na equação (2.3), para CO_2 dissolvida, os termos na ordem em que estão descritos são taxa de acúmulo, fluxo convectivo, velocidade de geração pela reação química entre HCO_3^- e H^+ , velocidade de consumo pela reação com H_2O e fluxo de difusão entre as fases. Na equação (2.4), para o bicarbonato, são adicionadas as velocidades de reação referentes à ionização do bicarbonato, tanto direta como inversa, e velocidade de consumo pela biomassa, enquanto o termo de transferência

de massa entre as fases é removido. A equação para o carbonato, (2.5), é semelhante à equação do bicarbonato, mas contém apenas duas velocidades de reações químicas e nenhuma biológica.

Por fim, foi proposta a equação (2.6) para a fase gasosa:

$$\frac{P}{RT} \frac{\partial y_{CO_2}}{\partial t} = -\frac{v_{G,x}}{RT} \frac{\partial (P \cdot y_{CO_2})}{\partial x} - E \cdot k_L a_{L,CO_2} \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}) \quad (2.6)$$

na qual P é pressão do sistema (Pa), R é a constante da lei dos gases ideais ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura (K), y_{CO_2} é fração molar de CO_2 na fase gasosa, $v_{G,x}$ é a velocidade linear da fase gasosa na direção x ($m \text{ s}^{-1}$).

Se o equilíbrio for alcançado rapidamente, as equações para as formas de carbono podem ser substituídas por uma equação diferencial para carbono inorgânico total e duas equações de equilíbrio químico, semelhante ao modelo proposto por Rubio *et al.* (1999), descrito a seguir. O modelo de Cornet *et al.* (1998) considera corretamente o equilíbrio químico entre as formas de carbono em solução, porém, seu uso é exclusivo para fluxo pistonado e, antes de ser utilizado, o termo da troca gasosa de O_2 deve ser incluído nas equações (2.1) e (2.2).

2.5.2 Modelo matemático de Rubio *et al.* (1999)

O modelo proposto por Rubio *et al.* (1999) baseia-se no fotobiorreator tubular de Molina *et al.* (2001). Para desenvolver o modelo, Rubio *et al.* (1999) consideraram as seguintes simplificações ao balanço de massa: todos os componentes apresentam a mesma velocidade da fase à qual pertencem; a velocidade de escoamento é uniforme; as células formam um sistema homogêneo com a fase líquida; as fases são homogêneas em r e θ , não há transferência de massa por difusão em x ; o regime é estacionário; o sistema é isotérmico; a lei de Henry é válida para o sistema; e a resistência à transferência de massa na fase gasosa é desprezível.

A difusão na direção x foi desprezada com base no trabalho de Pavlica e Olson (1970, citado por RUBIO *et al.*, 1999), que mostra que o escoamento pode ser considerado pistonado se o número de Peclet for maior que 20, enquanto há difusão

em x se este número for menor que 0,1; o valor obtido do número de Peclet por Rubio *et al.* (1999) na região com fluxo ascendente da coluna foi 2500.

O modelo foi resolvido para intervalos de tempo curtos, com valores médios para a velocidade de reação, de modo que a variação das concentrações com o tempo foi considerada desprezível, assim, o regime foi considerado estacionário. Além disso, o modelo considera uma possível variação axial da velocidade superficial gasosa, devido às transferências gasosas (GRIMA *et al.*, 1999). Desta maneira, os autores obtiveram as equações (2.7) e (2.8) para as concentrações de oxigênio na fase líquida e na fase gasosa, respectivamente, na coluna (RUBIO *et al.*, 1999):

$$v_{L,x} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = R_{O_2} + \frac{k_L a_{r,O_2}}{(1-\varepsilon)} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial (u_{G,x} C_{G,O_2})}{\partial x} = -k_L a_{r,O_2} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (2.8)$$

nas quais $k_L a_{r,O_2}$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa do O_2 na fase líquida do *riser* (s^{-1}), $C_{O_2}^*$ é a concentração de CO_2 na interface em equilíbrio com a fase gasosa ($mol\ m^{-3}$), $u_{G,x}$ é a velocidade superficial da fase gasosa na direção x ($m\ s^{-1}$) e C_{G,O_2} é a concentração de O_2 na fase gasosa ($mol\ m^{-3}$).

Para o carbono inorgânico total, foram usadas equações equivalentes. Duas equações auxiliares que correlacionam carbono total, carbono anidro e próton, apresentadas pelas equações (2.9) e (2.10), também foram incluídas no modelo para avaliar o efeito do pH, supondo que o equilíbrio das reações seja atingido rapidamente:

$$dC_T = \left(1 + \frac{K_3}{C_H} + \frac{K_3 K_5}{(C_H)^2} \right) dC_{CO_2} - C_{CO_2} \left(\frac{K_3}{(C_H)^2} + \frac{2K_3 K_5}{(C_H)^3} \right) dC_H \quad (2.9)$$

$$dC_H = \frac{\frac{K_3}{C_H} + \frac{2K_3 K_5}{(C_H)^2}}{1 + \frac{K_W}{(C_H)^2} + \frac{K_3 C_{CO_2}}{(C_H)^2} + 4 \frac{K_3 K_5 C_{CO_2}}{(C_H)^3}} dC_{CO_2} \quad (2.10)$$

nas quais C_T é a concentração total de carbono inorgânico na fase líquida ($mol\ m^{-3}$), K_3 é a constante de equilíbrio da reação de hidrólise de CO_2 em bicarbonato, K_5 é a constante de equilíbrio da reação de ionização do bicarbonato e K_W é a constante de equilíbrio da reação de ionização da molécula de água.

Através das equações (2.7) a (2.10), foi possível simular o fotobiorreator e obter resultados semelhantes aos dados experimentais, com diferença relativa menor que 15%, e otimizar os parâmetros de projeto para minimizar a perda de CO₂ para a atmosfera e maximizar as transferências entre as fases (RUBIO *et al.*, 1999). Contudo, possíveis variações axiais de *holdup* e $k_L a$ resultantes da alteração do volume do gás foram desprezadas, apesar de considerar variação da velocidade superficial gasosa (GRIMA *et al.*, 1999). Além disso, a consideração com base no número de Peclet depende de medições experimentais e deve ser verificada para outros sistemas (GRIMA *et al.*, 1999). O modelo também considera que a fase gasosa está saturada de água, desprezando, assim, perda por evaporação, assim como os demais modelos devem ter considerado (GRIMA *et al.*, 1999).

2.5.3 Modelo matemático de Boyadjiev e Merchuk (2008)

Em contraste com o modelo de Rubio *et al.* (1999), o modelo proposto por Boyadjiev e Merchuk (2008), para seu fotobiorreator do tipo *airlift* de circulação interna, apresenta poucas simplificações. Os autores optaram por incluir a convecção e a difusão nas direções r e x e considerar a existência de perfis de velocidade de escoamento em x , para que o modelo pudesse ser usado em qualquer escala. Além disso, foi mantido o termo temporal e, assim, Boyadjiev e Merchuk (2008) obtiveram o modelo representado pelas equações (2.11) e (2.12), para a concentração de oxigênio na fase líquida e na fase gasosa no *riser*, respectivamente:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + v_{L,x} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} + v_{L,r} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} \\ & = D_{O_2} \left(\frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial r^2} \right) + \frac{R_{O_2}}{(1-\varepsilon)} + \frac{k_L a_{r,O_2}}{(1-\varepsilon)} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_{G,O_2}}{\partial t} + v_{G,x} \frac{\partial C_{G,O_2}}{\partial x} + v_{G,r} \frac{\partial C_{G,O_2}}{\partial r} \\ & = D_{O_2,G} \left(\frac{\partial^2 C_{G,O_2}}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_{G,O_2}}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_{G,O_2}}{\partial r^2} \right) - \frac{k_L a_{r,O_2}}{\varepsilon} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \end{aligned} \quad (2.12)$$

na qual $v_{L,r}$ é a velocidade linear da fase líquida na direção r (m s^{-1}), D_{O_2} é a difusividade do O_2 na fase líquida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) e $D_{O_2,G}$ é a difusividade do O_2 na fase gasosa ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

O balanço para o carbono considera apenas a forma anidra e o equilíbrio químico em solução não é mencionado no trabalho. Boyadjiev e Merchuk (2008) não apresentaram resultados da simulação do modelo ou dados experimentais, de modo que não é possível avaliar se o modelo corresponde fielmente aos fenômenos físicos. Além disso, os autores sugerem que alguns parâmetros sejam determinados através do ajuste do modelo a resultados experimentais, o que limita a aplicabilidade do modelo às condições nas quais estes parâmetros foram ajustados.

2.5.4 Modelo matemático de Luttmann *et al.* (1983)

Luttmann *et al.* (1983) desenvolveram um modelo para o crescimento aeróbio de biomassa em coluna *airlift* de circulação externa, mais completo do que o modelo de Rubio *et al.* (1999) e mais simplificado do que o modelo de Boyadjiev e Merchuk (2008). Apesar das diferenças em dimensões e tempo de residência em cada parte do reator, é possível comparar a região do *riser* do *airlift* à coluna de gaseificação e a região do *downcomer* aos tubos do fotobiorreator. As considerações de Luttmann *et al.* (1983) para simplificar o balanço de massa são similares às de Rubio *et al.* (1999), contudo, foi considerado regime transiente, difusão em x , e pressão dependente da posição x . Deste modo, obtiveram as equações (2.13) e (2.14) para a concentração de oxigênio na fase líquida e fração molar de oxigênio na fase gasosa, respectivamente, no *riser*:

$$\frac{\partial C_{O_2}}{\partial t} + v_{L,x} \frac{\partial C_{O_2}}{\partial x} = D_{O_2} \frac{\partial^2 C_{O_2}}{\partial x^2} - R_{O_2} + \frac{k_L a_{r,O_2}}{(1-\varepsilon)} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial (P \cdot y_{O_2})}{\partial t} + \frac{\partial (P \cdot v_{G,x} \cdot y_{O_2})}{\partial x} = D_{O_2,G} \frac{\partial}{\partial x} \left(P \frac{\partial y_{O_2}}{\partial x} \right) - \frac{RT k_L a_{r,O_2}}{\varepsilon} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (2.14)$$

2.5.5 Ferramentas de fluidodinâmica computacional

As ferramentas da fluidodinâmica computacional também são utilizadas para modelar e projetar fotobiorreatores, principalmente aqueles do tipo coluna de bolhas. Esta ferramenta permite estudar a velocidade superficial do gás, o *holdup* do gás e o diâmetro da bolha, para diferentes geometrias do sistema, tipos de difusor e condições de processo, temperatura, pressão e tensão superficial do meio. Contudo, o custo do software é elevado, exige conhecimento específico para utilizá-lo e a modelagem da intensidade luminosa no interior do fotobiorreator não é boa. Por estes motivos, aliados à falta de informação sobre a transferência gasosa em meio com algas, ainda não existe um método sistemático para fazer o escalonamento do FBR usando ferramentas da fluidodinâmica computacional (BITOG *et al.*, 2011).

2.6 HOLDUP DO GÁS (ε)

A utilização das equações de balanço de massa de CO₂ e O₂ depende do conhecimento do *holdup* do gás (ε), que é definido como a fração volumétrica da fase gasosa no volume de reação, segundo a equação (2.15):

$$\varepsilon = \frac{V_G}{V_L + V_G} \quad (2.15)$$

na qual V_G é volume da fase gasosa (m³) e V_L é volume da fase líquida (m³).

O *holdup* correlaciona a velocidade linear com a velocidade superficial da fase gasosa e líquida em sistema bifásico, através das equações (2.16) e (2.17), respectivamente (CHISTI, 1989):

$$v_G = \frac{u_G}{\varepsilon} \quad (2.16)$$

$$v_L = \frac{u_L}{(1 - \varepsilon)} \quad (2.17)$$

na qual v_G é a velocidade linear da fase gasosa (m s⁻¹), u_G é a velocidade superficial da fase gasosa (m s⁻¹), v_L é a velocidade linear da fase líquida (m s⁻¹) e u_L é a velocidade superficial da fase líquida (m s⁻¹).

O *holdup* está diretamente relacionado com o tempo de residência do gás no líquido e a área disponível para as trocas gasosas, por isso, é amplamente utilizado no dimensionamento de reatores do tipo *airlift* e coluna de bolhas. Nestes tipos de biorreatores, o *holdup* empregado na operação varia de 0 a 0,3, pois valores superiores resultam em maior coalescência das bolhas, o que reduz a velocidade de transferência de massa por difusão entre as fases (CHISTI, 1989).

O *holdup* do gás depende diretamente da velocidade superficial da fase gasosa e da velocidade da bolha (u_b) e, assim, pode ser calculado pela equação (2.18) para um sistema cuja fase líquida é estagnada (CHISTI, 1989):

$$\varepsilon = \frac{u_G}{u_b} \quad (2.18)$$

De acordo com o balanço de forças que atuam sobre a bolha (empuxo, peso e arraste), a velocidade da bolha é função das propriedades da fase líquida (densidade e viscosidade), da densidade da fase gasosa, da aceleração da gravidade, do regime de escoamento e do diâmetro das bolhas. O diâmetro das bolhas, por sua vez, depende da potência específica fornecida pela aeração e da tensão superficial da fase líquida, segundo a teoria da turbulência isotrópica local de Kolmogoroff. Após as devidas substituições e simplificações, a equação (2.18) pode ser reescrita na forma da equação (2.19), válida para coluna de bolhas com fluido newtoniano (CHISTI, 1989):

$$\varepsilon = \alpha \cdot u_G^\beta \quad (2.19)$$

na qual α e β são parâmetros ajustados.

A equação (2.19) é empírica, mas com embasamento teórico, e permite prever o *holdup* para diferentes condições de velocidade superficial do gás. Entretanto, o cálculo teórico das constantes α e β é complexo, pois envolve o conhecimento do coeficiente de arraste da bolha e pode originar erros de arredondamento significativos. Portanto, é comum que estes parâmetros sejam determinados através do ajuste da equação a dados experimentais (CHISTI, 1989).

A aplicação da equação (2.19), no entanto, é limitada a sistemas nos quais a fase líquida está estagnada, como, por exemplo, coluna de bolhas, logo, não pode ser usada para a coluna de gaseificação de fotobiorreatores, que é caracterizada pelo escoamento bifásico. Dentre os biorreatores tradicionais, a hidrodinâmica da coluna de gaseificação apresentar maior semelhança à região *riser* dos biorreatores do tipo *airlift*. Porém, as equações para *airlift* podem não apresentar ajuste

adequado à coluna de gaseificação, porque, em *airlift*, o volume do *riser* representa no mínimo a metade do volume total do sistema, ao contrário do que ocorre no fotobiorreator tubular, no qual o volume da coluna de gaseificação é pequeno relativo ao volume total do sistema.

O dimensionamento da coluna de gaseificação requer uma equação de aplicação ampla, para que os parâmetros de dimensionamento possam ser variados sem perder a precisão do modelo, como a equação de Zuber e Findlay (1965). Esta correlação apresenta significado físico, pois foi desenvolvida a partir do conceito de velocidade do gás média ponderada pelo *holdup* do gás, e está representada pela equação (2.20):

$$\varepsilon = \frac{u_G}{C_0(u_L + u_G) + U_b} \quad (2.20)$$

na qual C_0 é o parâmetro de distribuição e U_b é *weighted mean drift velocity* (m s^{-1}).

O parâmetro de distribuição (C_0) representa a influência dos perfis radiais de *holdup* e de velocidade de escoamento sobre o *holdup* médio do sistema. Se o escoamento é pistonado, o valor de C_0 é 1, enquanto que este valor pode aumentar ou diminuir à medida que cada perfil se desenvolve.

A velocidade de difusão é a velocidade relativa entre a fase gasosa e a mistura, que é adquirida pelo gás por causa da força de arraste resultante do escoamento das duas fases. O termo U_b representa a média desta velocidade ponderada pelo valor do *holdup* em cada posição e muitas vezes pode ser igualado à velocidade de arraste da bolha. Este termo representa a influência do regime de escoamento sobre o *holdup*.

Os parâmetros, C_0 e U_b , devem ser determinados a partir de um conjunto de dados experimentais por meio de regressão linear (ZUBER e FINDLAY, 1965). Contudo, se dados experimentais não são disponíveis, existem correlações que podem ser aplicadas, que dependem do regime de escoamento e do diâmetro dos tubos (SCHLEGEL *et al.*, 2010). Estas correlações serão tratadas no capítulo 4.

Por considerar o efeito do regime de escoamento, do perfil de velocidades e do perfil de *holdup*, a equação de Zuber e Findlay (1965) é amplamente utilizada para escoamento bifásico, seja vertical, horizontal ou inclinado, independente do regime, e, inclusive, já foi utilizada na modelagem e no dimensionamento de fotobiorreatores (RUBIO *et al.*, 1999; MOLINA *et al.*, 2001).

A escolha da correlação deve ser validada por medidas experimentais do *holdup*. A determinação experimental do *holdup* pode ser feita através do método de expansão volumétrica ou do método manométrico. O primeiro consiste na determinação dos volumes de líquido em duas situações, não expandido e expandido com a aeração, e na aplicação da equação (2.15). O segundo consiste na determinação da densidade do leito expandido a partir da medição da diferença de pressão (ΔP) ao longo da coluna, aplicando a equação (2.21) (CHISTI, 1989):

$$\varepsilon = \frac{\left(\rho_L - \frac{\Delta P}{\Delta z \cdot g} \right)}{\rho_L - \rho_G} \quad (2.21)$$

na qual ρ_L é a densidade da fase líquida (kg m^{-3}), Δz é a distância os pontos de medida da pressão diferença de pressão (m), g é a aceleração da gravidade (m s^{-2}) e ρ_G é a densidade da fase gasosa (kg m^{-3}).

O *holdup* não é constante em todo o volume do reator, devido ao efeito da parede e à variação da pressão hidrostática com a altura. A variação da pressão é comumente desprezada quando o tamanho da coluna é pequeno.

Outro fator que influencia o *holdup* é a concentração de sólidos suspensos, quando superior a 1% (m/v). Fatores que apresentam pouca influência sobre o *holdup* são a altura do líquido não expandido, o diâmetro da coluna e a configuração do aerador (CHISTI, 1989).

2.6.1 Regimes de escoamento de mistura gás e líquido

Nas colunas de gaseificação de fotobiorreatores, os regimes comuns são: regime de bolhas e regime *slug*. O regime de bolhas é caracterizado por bolhas em forma de esferas distorcidas, fase líquida contínua e fase gasosa descontínua, como mostra a FIGURA 11, e ocorre quando a vazão de gás é baixa. No regime de *slug*, a presença de várias bolhas resulta na coalescência destas, formando bolsões de ar no interior do escoamento com diâmetro próximo ao diâmetro do tubo, sendo estes bolsões intercalados por regiões de regime de bolhas. No regime *churn*, os bolsões de ar presentes no regime de *slug* tornam-se irregulares e mais finos, nenhuma das fases é considerada contínua e o regime é caracterizado pela mistura forte

intermitente. A velocidade de transferência de massa no regime *churn* é pequena, por isso, este regime deve ser evitado na coluna (MCQUILLAN e WHALLEY, 1985; PERRY, 1989).

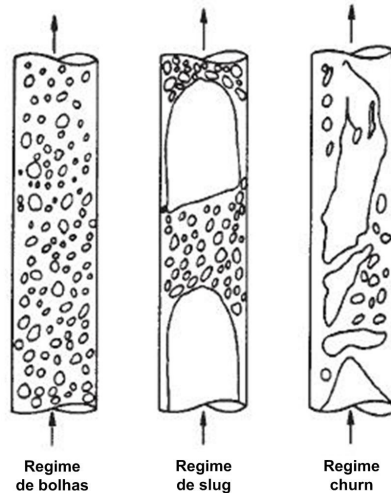


FIGURA 11 - REGIMES DE ESCOAMENTO PRESENTES EM ESCOAMENTO ASCENDENTE DE MISTURA DE GÁS E LÍQUIDO

FONTE: PERRY (1989)

As condições de processo nas quais ocorre a mudança de regime de escoamento não são facilmente determinadas, uma vez que existe uma região de transição. Existem equações, como a equação (2.22) de Taitel *et al.* (1980, citada por MCQUILLAN e WHALLEY, 1985), que podem ser utilizadas para calcular a condição de mudança entre o regime de bolhas e o regime de *slug*, ou seja, o valor de velocidade superficial líquida até o qual o regime é de *slug* e passa a ser de bolhas, para uma dada velocidade superficial gasosa:

$$u_L = 3u_G - 1,15 \left(\frac{g\sigma(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2} \right)^{1/4} \quad (2.22)$$

na qual σ é a tensão superficial da fase líquida (N m).

Porém, deve-se considerar uma faixa de transição nas proximidades da condição determinada. A região de transição é considerada na proposta de Schlegel *et al.* (2010), que define regime de bolhas quando o *holdup* for menor do que 0,2, regime *slug* quando for maior do que 0,3 e transição entre estes regimes quando for entre 0,2 e 0,3, independente do diâmetro de escoamento.

O regime de *slug* persiste até *holdup* de 0,507, em tubos grandes, a partir de tal valor, o regime é denominado *churn*. Em tubos pequenos, a equação (2.23) pode

ser usada para calcular a velocidade líquida que limita os dois regimes para uma determinada velocidade gasosa (MISHIMA e ISHII, 1984):

$$\frac{u_G}{C_0(u_G + u_L) + 0,35\sqrt{\Delta\rho g D_H/\rho_L}} = \frac{1 - 0,813 \left(\frac{(C_0 - 1)(u_G + u_L) + 0,35\sqrt{\Delta\rho g D_H/\rho_L}}{(u_G + u_L) + 2,25\sqrt{\Delta\rho g D_H/\rho_L}} \right)^{3/4}}{(2.23)}$$

na qual $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade da fase líquida e a da fase gasosa (kg m^{-3}) e D_H é o diâmetro hidráulico de escoamento (m).

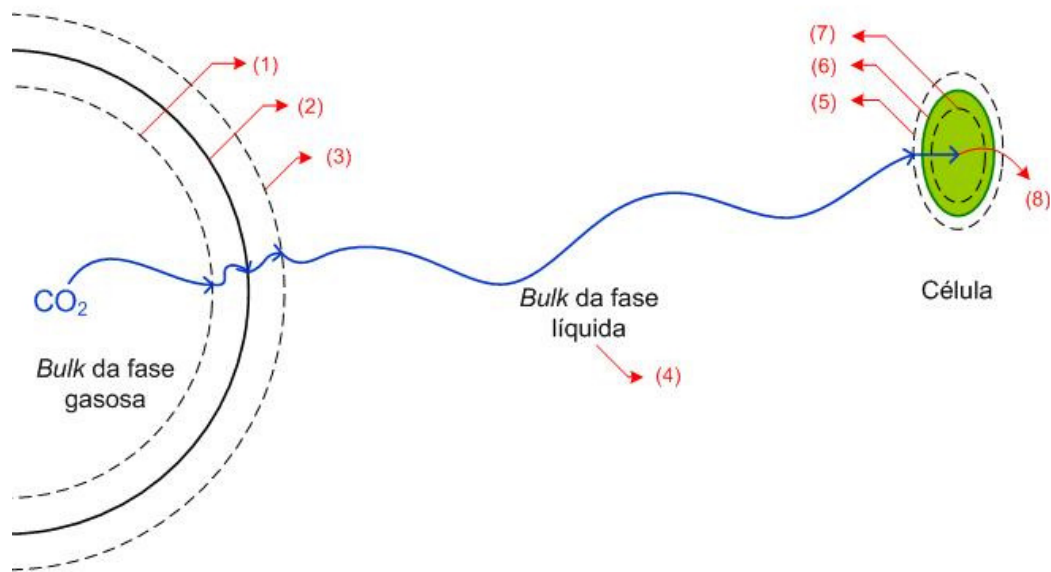
A definição de tubos grandes e pequenos é dada no capítulo 4.

2.7 COEFICIENTE VOLUMÉTRICO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA ($k_L a$)

A transferência de massa do *bulk* da fase gasosa ao sítio de reação no interior da célula em suspensão depende de 8 componentes do sistema que podem impor resistências: o filme gasoso próximo à superfície da bolha, a interface gás-líquido, o filme líquido ao redor da bolha de ar, o *bulk* na fase líquida, o filme líquido ao redor da célula, a interface líquido-célula, o interior da célula e o sítio da reação, como mostra a FIGURA 12 (MOO-YOUNG e BLANCH, 1981 citado por CHISTI, 1989).

Entretanto, segundo o modelo do duplo-filme, proposto por Whitman (1923, citado por CHISTI, 1989), a transferência de massa no filme ocorre somente devido à difusão molecular e as seguintes resistências normalmente podem ser desprezadas:

- a) no *bulk* da fase líquida de acordo com a intensidade de mistura do meio;
- b) no filme líquido ao redor da célula, porque a velocidade de absorção pela célula é baixa, o que evita a formação de gradiente neste filme;
- c) na membrana celular, uma vez que a absorção dos gases pela célula é por transporte ativo;
- d) no interior da célula, pois a célula é pequena e os gases são utilizados em membranas de organelas; e
- e) no sítio de reação, por causa da elevada velocidade de reação.



(1) filme gasoso próximo à superfície da bolha; (2) interface gás-líquido; (3) filme líquido ao redor da bolha de ar; (4) *bulk* na fase líquida; (5) filme líquido ao redor da célula; (6) interface líquido-célula; (7) interior da célula; (8) sítio da reação

FIGURA 12 - RESISTÊNCIAS À TRANSFERÊNCIA DE MASSA DA FASE GASOSA AO SÍTIO DE REAÇÃO NO INTERIOR DA CÉLULA

FONTE: A Autora (2012)

Deste modo, a transferência de massa gás-líquido é controlada apenas pela resistência ao fluxo promovida pelos filmes de líquido e de gás ao redor da bolha de ar (CHISTI, 1989). O sistema pode ser novamente simplificado, pois a resistência na fase líquida é significativamente superior à resistência na fase gasosa. Portanto, o fluxo de massa (J_{O_2}) pode ser calculado pela equação (2.24):

$$J_{O_2} = k_L (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (2.24)$$

na qual k_L é o coeficiente de transferência de massa ($m \, s^{-1}$), que pode ser calculado pela equação (2.25):

$$k_L = \frac{D_{O_2}}{\Delta x_L} \quad (2.25)$$

na qual Δx_L é a espessura do filme líquido ao redor da bolha (m).

A concentração de equilíbrio da fase gasosa na interface pode ser calculada pela equação (2.26):

$$C_{O_2}^* = \frac{P y_{O_2}}{k_{H,O_2}} \quad (2.26)$$

na qual k_{H,O_2} é a constante de Henry para o O₂ ($Pa \, m^3 \, mol^{-1}$).

A transferência de massa gás-líquido também pode ser descrita pela teoria da penetração, que considera que o turbilhão desloca-se do *bulk* da fase à interface,

onde permanece por um período de tempo denominado tempo de exposição (t_e). O soluto penetra no turbilhão durante este intervalo, de modo que o coeficiente de transferência é função do tempo de exposição, como mostra a equação (2.27) (CHISTI, 1989):

$$k_L = \sqrt{\frac{4D_{O_2}}{\pi \cdot t_e}} \quad (2.27)$$

O teoria de renovação da superfície também descreve a transferência de massa entre as fases, ao propor que os elementos da superfície da interface apresentam idades distintas e que o coeficiente de transferência de massa depende da velocidade de renovação destes elementos (r_s), segundo a equação (2.28) (CHISTI, 1989):

$$k_L = \sqrt{D_{O_2} r_s} \quad (2.28)$$

As equações (2.25), (2.27) e (2.28) mostram que a velocidade de transferência de massa depende da difusividade do gás na fase líquida e da hidrodinâmica do reator, especificamente ao redor da bolha. Apesar do coeficiente de transferência de massa ser específico para cada par gás-líquido, é possível relacionar um valor conhecido de um par (por exemplo, O_2 em água) a qualquer outra mistura gás-líquido (por exemplo, CO_2 em água) para o mesmo sistema se forem conhecidas as difusividades de cada par gás-líquido (CHISTI, 1989).

Independentemente da equação utilizada para calcular o k_L , a vazão mássica entre as fases pode ser calculada pela equação (2.29) em função da área interfacial por unidade de volume de leito (a), que é determinada pela equação (2.30) (CHISTI, 1989):

$$\dot{m}_{O_2} = k_L a_{O_2} (C_{O_2}^* - C_{O_2}) \quad (2.29)$$

$$a = \frac{6\varepsilon}{d_b} \quad (2.30)$$

nas quais \dot{m}_{O_2} é a vazão mássica de O_2 entre as fases ($\text{mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$), $k_L a_{O_2}$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa para O_2 (s^{-1}) e d_b é o diâmetro médio das bolhas (m).

O cálculo da área interfacial pela equação (2.30) é complexo porque o diâmetro médio da bolha é de difícil determinação. Por isso, o procedimento padrão é o cálculo experimental do coeficiente volumétrico de transferência de massa, o produto $k_L a$. A metodologia mais utilizada para medir experimentalmente o $k_L a$ é o método dinâmico (GRIMA *et al.*, 1993). Primeiro, o oxigênio dissolvido no meio é

removido com a passagem de gás nitrogênio, por exemplo. Em seguida, inicia-se a aeração com ar atmosférico e mede-se a concentração de oxigênio dissolvido em pequenos intervalos de tempo até atingir o equilíbrio (CHISTI, 1989). O k_La é então calculado por regressão dos dados, conforme a equação (2.31):

$$\ln\left(\frac{C_{O_2}^* - C_{O_2,0}}{C_{O_2}^* - C_{O_2}}\right) = k_L a_{O_2} \cdot t \quad (2.31)$$

na qual $C_{O_2,0}$ é a concentração de O_2 dissolvido no tempo inicial ($t = 0$ s).

Assim como para o *holdup* do gás, existem correlações empíricas que permitem o cálculo de k_La , sem a necessidade de experimentos, como a equação (2.32) proposta por Chisti (1989):

$$\frac{k_L a_i}{6\varepsilon} = 5,63 \cdot 10^{-5} \left(\frac{g D_i \rho_L^2 \sigma}{\mu_L^3} \right)^{0,5} e^{-0,131 C_S^2} \quad (2.32)$$

na qual μ_L é a viscosidade da fase líquida (Pa s) e C_S é a concentração de sólidos suspensos (g 100-mL⁻¹).

A equação (2.32) mostra que o k_La é influenciado diretamente pelo *holdup* do gás e por propriedades do fluido, incluindo a concentração de sólidos suspensos; consequentemente, os mesmos fatores que influenciam o *holdup* influenciam o k_La . Esta equação também indica que, se for calculado o valor do segundo membro (que depende apenas das propriedades de cada fase) para um determinado sistema gás-líquido, é possível calcular o valor de k_La em função do *holdup*, independente da geometria do sistema.

Na transferência gás-líquido do CO_2 , as reações químicas que ocorrem na solubilização do gás podem alterar o coeficiente k_La , se ocorrerem no filme estagnado ao redor da bolhas, e o gradiente motriz da difusão, alterando, assim, o fluxo de transferência de massa. Nos experimentos com microalgas, o k_La para CO_2 ($k_{LaCO_2, calculado}$) geralmente foi calculado a partir do k_La de O_2 usando as equações (2.27) ou (2.28) (FAN *et al.*, 2008; BABCOCK *et al.*, 2002). Contudo, em alguns trabalhos experimentais observou-se que o consumo teórico de CO_2 pela célula (com base na produtividade) é maior do que o fornecimento pela transferência gasosa (com base no k_La), o que sugere que o k_La real é até 80% maior do que o calculado (CARVALHO e MALCATA, 2001). Sugere-se que este aumento decorre das reações que ocorrem entre a forma anidra de CO_2 com água, amônia e ânions

de cálcio, que atuam como promotores da transferência de massa (TALBOT *et al.*, 1991). Neste caso, o $k_L a$ efetivo ($k_L a_{CO_2,real}$) é calculado pela equação (2.33):

$$k_L a_{CO_2,real} = E \cdot k_L a_{CO_2,calculado} \quad (2.33)$$

O *enhancement factor* (E), calculado pela equação (2.34), indica o grau de influencia do fenômeno físico (transferência de massa entre as fases) e o fenômeno químico (reações em equilíbrio) sobre a transferência de massa (GRIMA *et al.*, 1993):

$$E = (Ha^2 + 1)^{0,5} \quad (2.34)$$

na qual Ha é o número de Hatta calculado pela equação (2.35) (GRIMA *et al.*, 1993):

$$Ha = \frac{(k_{reação} D_{CO_2})^{0,5}}{k_{L,CO_2}} \quad (2.35)$$

na qual $k_{reação}$ é a soma das constantes das reações que consomem o CO_2 (s^{-1}).

Quanto mais próximo a 0 for o número de Hatta, mais próximo de 1 será o valor de E e menor será a influência das reações sobre a absorção de CO_2 no filme estagnado (GRIMA *et al.*, 1993). Através do cálculo destes fatores (E e Ha), foi comprovado que a influência da cinética de reação sobre o $k_L a$ pode ser desprezada (GRIMA *et al.*, 1993; TALBOT *et al.*, 1991). Por outro lado, esta análise não avalia o efeito das reações sobre o gradiente de difusão das duas fases.

Outra possibilidade é que o consumo do carbono pela célula no *bulk* do líquido seja o responsável pelo aumento da absorção, ao invés da reação de solubilização (GRIMA *et al.*, 1993).

3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

Atualmente, não existe um fotobiorreator fechado ideal para o cultivo de microalgas, de modo que para cada microalga existe um sistema mais indicado (PULZ, 2001). Os fotobiorreatores tubulares são uma opção interessante para os produtos de elevado valor agregado (ácidos graxos poli-insaturados, por exemplo), mas o dimensionamento para a grande escala ainda é complexo. Molina *et al.* (2001) apresentam um procedimento para tal dimensionamento, contudo, este procedimento não otimiza a transferência gasosa, apesar da importante influência do CO_2 e do O_2 no crescimento das microalgas.

A modelagem matemática pode ser utilizada no dimensionamento da coluna de gaseificação do fotobiorreator e na otimização das condições de operação. Dessa maneira, um modelo matemático poderia ser aplicado à coluna de gaseificação do fotobiorreator tubular do NPDEAS (UFPR), a fim de avaliar a transferência de massa, que não havia sido avaliada no seu dimensionamento, e de otimizar as condições de processo para obtenção da máxima produtividade de biomassa e de lipídios.

Um modelo matemático completo para fotobiorreator também permitiria a comparação de sistemas diferentes, mas em condições operacionais idênticas (luz, temperatura, pH e micro-organismo). Além do modelo para a transferência de massa na coluna de gaseificação, este modelo completo deve conter, no mínimo, um modelo para intensidade luminosa no interior do compartimento de cultivo e um modelo para a cinética de crescimento da microalga em função da intensidade luminosa e da concentração de CO_2 e O_2 dissolvidos.

Neste contexto, o objetivo deste projeto é desenvolver um modelo matemático para coluna de gaseificação de fotobiorreatores tubulares (helicoidais ou horizontais), que possa ser aplicada a qualquer processo, sem ser limitado a determinadas condições de cultivo e local de instalação, e futuramente integrado a um modelo completo do fotobiorreator. Os objetivos específicos são:

- a) desenvolver um modelo matemático que descreva as concentrações de CO_2 (H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} , também) e O_2 na fase gasosa e na fase líquida, em função da temperatura e do pH inicial;
- b) validar o modelo desenvolvido com dados experimentais da literatura;

- c) avaliar o efeito da composição do meio sobre os parâmetros do modelo e, conseqüentemente, sobre a transferência de massa por meio da análise de sensibilidade;
- d) avaliar a propagação do erro das estimativas de *holdup* do gás e $k_L a$ sobre a transferência de massa, também por meio da análise de sensibilidade;
- e) avaliar a transferência de massa sob diferentes condições de processo;
- f) dimensionar, através do modelo obtido, uma coluna de gaseificação para o FBR do NPDEAS.

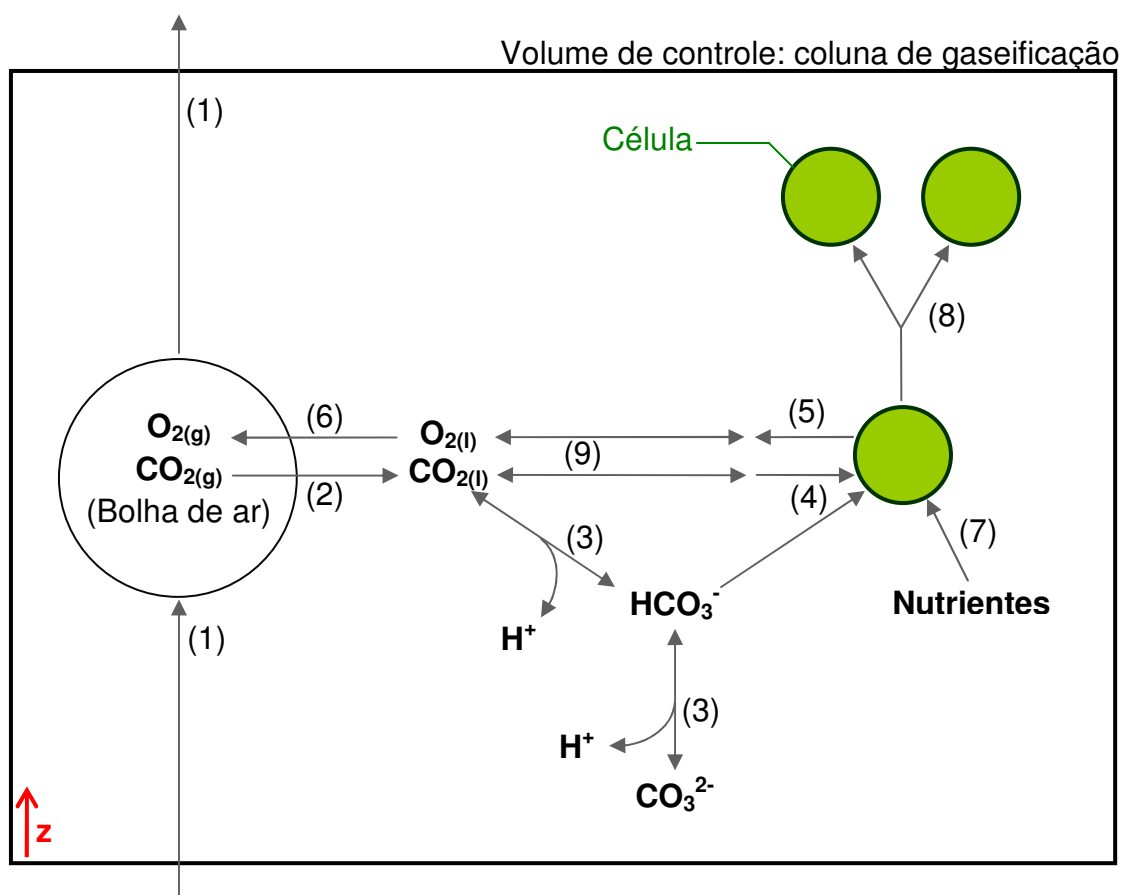
4 DESENVOLVIMENTO DO MODELO

4.1 BALANÇO DE MASSA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO

A coluna de gaseificação é a região do FBR tubular na qual o principal fenômeno é a transferência de massa gás-líquido. A FIGURA 13 mostra os fenômenos e as reações que influenciam, direta ou indiretamente, esta transferência de massa. Apesar de a intensidade luminosa afetar a velocidade de crescimento da microalga e, portanto, a velocidade de consumo de CO_2 e produção de O_2 , a passagem, absorção e dissipação da luz não são o foco deste trabalho e, por isso, não estão representadas.

O sistema é continuamente alimentado com líquido e gás na parte inferior da coluna, gerando um fluxo convectivo na fase líquida (9) e na fase gasosa (1), sendo a alimentação líquida pobre em CO_2 mas rica em O_2 . O gradiente de potencial químico entre as duas fases resulta na difusão gás-líquida (2). Essa transferência de massa ocorre ao longo da coluna, criando um gradiente de concentração na fase líquida ao longo do eixo central, que pode gerar a difusão destes gases dissolvidos (9) e, conseqüentemente, de todas as formas de carbono inorgânico.

A difusão do CO_2 para a fase líquida ocorre simultaneamente a reações químicas com as moléculas de água, gerando ácido carbônico, bicarbonato, carbonato e prótons, alterando, assim, o pH do meio (3). Nas condições próprias de fotossíntese, a célula absorve o carbono inorgânico, na forma de bicarbonato ou dióxido de carbono dissolvido (4), e demais nutrientes do meio (7), e libera O_2 (5), que é difundido para a bolha (6). Na ausência de luz, o CO_2 é liberado e o O_2 é absorvido com os nutrientes. Em casos específicos, há liberação de outros produtos pela célula, como hidrogênio e hidrocarboneto.



(1) fluxo convectivo da bolha de ar; (2) difusão de CO_2 da bolha para a fase líquida; (3) reações de equilíbrio simplificadas entre $CO_2/HCO_3^-/CO_3^{2-}$; (4) assimilação de CO_2 ou HCO_3^- pela célula; (5) liberação de O_2 pela célula; (6) difusão de O_2 da fase líquida para a bolha; (7) absorção dos nutrientes pelas células; (8) divisão celular; e (9) fluxo convectivo e difusivo dos componentes da fase líquida

FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DOS PROCESSOS PRESENTES NA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DE FBR TUBULAR DURANTE A FOTOSSÍNTESE

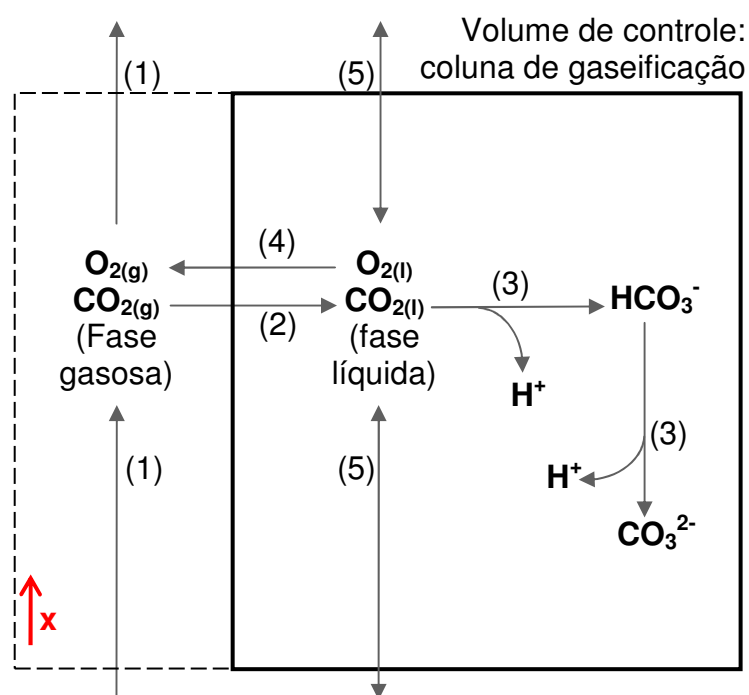
FONTE: A Autora (2012)

Antes de ser efetuado o balanço de massa, o sistema foi simplificado por meio das seguintes considerações:

- o sistema é constituído de apenas duas fases, líquida e gasosa; sendo a biomassa considerada como componente da fase líquida, pois seu tamanho é pequeno, sua concentração é baixa e sua densidade é semelhante à do meio;
- as duas fases são homogêneas nas direções r e θ , uma vez que as variações na direção x são muito maiores;
- todos os componentes das fases apresentam o mesmo fluxo convectivo da fase na qual se encontram;

- d) a resistência mais significativa à transferência de massa gás-líquido é promovida pelo filme líquido ao redor da bolha, de modo que o fluxo de massa pode ser calculado pela equação (2.24);
- e) a difusão de CO_2 para a fase líquida é compensada pela contra-difusão de O_2 , de modo que a vazão molar da fase gasosa é constante ao longo da coluna;
- f) a fase líquida atinge rapidamente equilíbrio com o N_2 do gás no início do cultivo, portanto, não é necessário descrever os fenômenos que envolvem a transferência de massa deste componente;
- g) a temperatura é constante ao longo da coluna;
- h) o sistema no topo da coluna está em equilíbrio com a camada de ar imediatamente acima (o *headspace*).

Com base nessas simplificações, o fluxograma passa a ser descrito pela FIGURA 14.



(1) fluxo convectivo e difusivo da fase gasosa; (2) difusão de CO_2 da bolha para a fase líquida; (3) reações de equilíbrio simplificadas entre $\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$; (4) difusão de O_2 da fase líquida para a bolha; (5) fluxo convectivo e difusivo na fase líquida

FIGURA 14 - FLUXOGRAMA SIMPLIFICADO DOS PROCESSOS

FONTE: A Autora (2012)

A variação de pressão ao longo da coluna é considerada uma vez que a altura da coluna pode chegar a 8 m. Esta variação da pressão influencia diretamente

o volume da fase gasosa, mesmo que a variação do número de mols seja desprezível, e, conseqüentemente, o *holdup* também varia em função da altura da coluna, sendo maior no topo (CHISTI, 1989). O *holdup* pode variar radialmente, mas, ao considerar as duas fases homogêneas em r , também considera-se que o *holdup* é constante nesta direção e, por isso, neste sistema simplificado, *holdup* é apenas dependente da posição axial.

A variação axial do *holdup* resulta na variação em mesma proporção de u_G e $k_L a$, e uma pequena variação de v_L , mas, u_L e v_G são constantes, pois a variação do número de mols da fase gasosa é considerada desprezível.

Com base nestas considerações, as equações do balanço de massa podem ser escritas na forma das equações (4.1) e (4.2), para as fases líquida e gasosa, respectivamente, para qualquer componente i :

$$\frac{\partial(C_i(1-\varepsilon))}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial}{\partial x} \left((1-\varepsilon) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + R_i(1-\varepsilon) + k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial(C_{G,i}\varepsilon)}{\partial t} = -\frac{\partial(u_G C_{G,i})}{\partial x} + D_{i,G} \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial C_{G,i}}{\partial x} \right) - k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \quad (4.2)$$

nas quais C_i é a concentração do componente i na fase líquida (mol m^{-3}), D_i é a difusividade do componente i na fase líquida ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), R_i é a velocidade de reação do componente i na fase líquida ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$), $k_L a_i$ é o coeficiente volumétrico de transferência de massa do componente i (s^{-1}), C_i^* é a concentração de equilíbrio do componente i referente à fase gasosa (mol m^{-3}), $C_{G,i}$ é a concentração do componente i na fase gasosa (mol m^{-3}) e $D_{i,G}$ é a difusividade do componente i na fase gasosa ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$).

Devido à pressão baixa do sistema, a lei dos gases ideais pode ser aplicada e a equação da fase gasosa pode ser re-escrita na base da fração molar na forma da equação (4.3):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(y_i P(x) \varepsilon)}{\partial t} \\ &= -\frac{\partial(u_G y_i P(x))}{\partial x} + D_{i,G} \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial(y_i P(x))}{\partial x} \right) - k_L a_i R T (C_{G,i}^* - C_i) \end{aligned} \quad (4.3)$$

na qual y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa.

A transferência gás-líquido depende do equilíbrio termodinâmico entre as fases. Ao aplicar a lei de Henry e a lei de Raoult, a concentração de equilíbrio da fase gasosa pode ser descrita pela equação (4.4):

$$C_{G,i}^* = \frac{y_i P}{k_{H,i}} \quad (4.4)$$

na qual $k_{H,i}$ é a constante de Henry do componente i ($\text{Pa m}^3 \text{mol}^{-1}$).

As equações (4.1) e (4.3) podem ser usadas para simular a coluna de gaseificação, contudo, para o projeto de novas colunas é preferível que novas simplificações sejam feitas. O fluxo foi considerado pistonado, de modo que o termo de difusão em x foi desprezado, e o sistema foi considerado pseudoestacionário, pois, analisando um determinado intervalo de tempo, a quantidade de CO_2 que é acumulada no volume de controle infinitesimal é significativamente menor do que a quantidade que é trocada por transferência de massa gás-líquido ou a quantidade que entra e sai por convecção em x .

A fim de que o modelo para o dimensionamento possa ser utilizado sem o conhecimento prévio da velocidade de consumo de CO_2 e geração de O_2 pela microalga, foi considerado que a fase líquida é constituída apenas por água; portanto, as únicas reações presentes são aquelas que envolvem o carbono inorgânico e a água, as quais não dependem do momento do dia. Esta consideração não deve prejudicar o modelo, uma vez que as velocidades de consumo de CO_2 e geração de O_2 pela microalga são baixas em comparação aos fenômenos de transferência de massa e reações de solubilização (no caso do CO_2), devido à intensidade luminosa reduzida no interior da coluna e ao tempo de retenção relativamente curto comparado ao tempo de duplicação celular.

Dessa maneira, o balanço de massa pode ser simplificado na forma das equações (4.5) e (4.6):

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{R_i(1-\varepsilon)}{u_L} + \frac{k_L a_i}{u_L} (C_{G,i}^* - C_i) \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial (u_G y_i P(x))}{\partial x} = -k_L a_i RT (C_{G,i}^* - C_i) \quad (4.6)$$

A equação da fase gasosa pode ser simplificada novamente, pois o produto de u_G e P é constante em x , e, assim, obtém-se a equação (4.7):

$$\frac{\partial (y_i)}{\partial x} = -\frac{k_L a_i RT}{u_G P(x)} (C_{G,i}^* - C_i) \quad (4.7)$$

Os termos das equações (4.5) e (4.7), para cada componente, podem ser substituídos pelos termos listados no QUADRO 3. As simplificações matemáticas que resultaram nas equações (4.5) e (4.7) estão detalhadas no APÊNDICE 1.

COMPONENTE	ÍNDICE (<i>i</i>)	R_i	$k_L a_i$
$\text{CO}_{2(l)}$	CO2	R_{CO_2}	$k_L a_{\text{CO}_2}$
H_2CO_3	H2CO3	$R_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	0
HCO_3^-	HCO3	R_{HCO_3}	0
CO_3^{2-}	CO3	R_{CO_3}	0
H^+	H	R_H	0
OH^-	OH	R_{OH}	0
$\text{O}_{2(l)}$	O2	0	$k_L a_{\text{O}_2}$
$\text{CO}_{2(g)}$	CO2	0	$k_L a_{\text{CO}_2}$
$\text{O}_{2(g)}$	O2	0	$k_L a_{\text{O}_2}$

QUADRO 3 - RELAÇÃO ENTRE COMPONENTES DO SISTEMA, SEUS ÍNDICES NO BALANÇO DE MASSA E OS PARÂMETROS A SEREM SUBSTITUÍDOS PARA VELOCIDADE DE REAÇÃO E COEFICIENTE DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.

FONTE: A autora (2012)

4.2 VELOCIDADES DAS REAÇÕES

Ao solubilizar, o CO_2 reage com as moléculas da H_2O , como mostra a FIGURA 15. Esta reação pode seguir duas rotas, sendo que a primeira rota consiste em duas etapas.

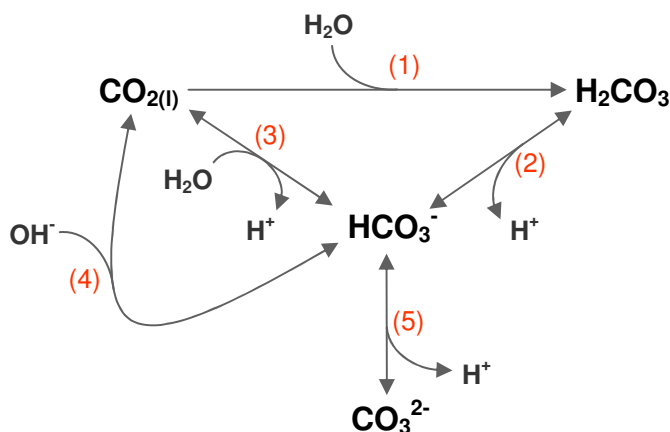


FIGURA 15 - REAÇÕES QUE PODEM OCORRER APÓS A SOLUBILIZAÇÃO DO CO_2 EM SOLUÇÃO AQUOSA

FONTE: A Autora (2012)

A primeira etapa é a hidratação do CO_2 , uma reação molecular lenta, que forma o ácido carbônico anidro, segundo a reação 1 (ROUGHTON, 1941; HO, SMITH e SHANAHAN, 1987):



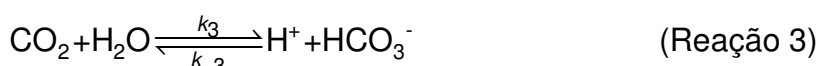
A segunda etapa é a ionização do ácido carbônico, que pode ser considerada como sendo instantânea, e que forma os íons de bicarbonato segundo a reação 2 (ROUGHTON, 1941; HO, SMITH e SHANAHAN, 1987):



As constantes de velocidade de reação, estimadas em $k_2 = 10^7 \text{ s}^{-1}$ e $k_{-2} = 5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, indicam que o equilíbrio é rapidamente atingido, ao serem comparadas a k_1 e k_{-1} , por exemplo, cujas ordens de grandeza são 10^{-1} s^{-1} e $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Portanto, a equação (4.8) é aplicável para qualquer tempo (POCKER e BJORKQUIST, 1977; SPALDING e PORTIS, 1985):

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}} \cdot C_{\text{HCO}_3}}{C_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \quad (4.8)$$

Na segunda rota, o dióxido de carbono também reage com a água sem a formação do intermediário de ácido carbônico, segundo a reação 3 (HO e STURTEVANT, 1963; POCKER e BJORKQUIST, 1977; SPALDING e PORTIS, 1985):



As reações 1 e 3 predominam em pH menor do que 8,0, mas acima desta condição torna-se significativa a reação 4 com OH^- (PINSENT, PEARSON e ROUGHTON, 1956; POCKER e BJORKQUIST, 1977):



Em pH alto, o bicarbonato formado pode ser novamente ionizado, formando o carbonato, segundo a reação 5 (HARNED e OWEN, 1958; CORNET *et al.*, 1998):



Esta reação também é de equilíbrio rápido, de modo que a equação (4.9) é sempre válida (CORNET *et al.*, 1998):

$$K_5 = \frac{C_{\text{H}} \cdot C_{\text{CO}_3}}{C_{\text{HCO}_3}} \quad (4.9)$$

As reações 2 a 5 alteram a concentração de prótons e, consequentemente, o pH do meio. As concentrações de H^+ e OH^- estão sempre em equilíbrio, segundo a reação 5 e a equação (4.10) (CORNET *et al.*, 1998):



Considerando as reações 1 a 6, as velocidades de reação para cada componente do sistema, a serem utilizadas na equação (4.1) do balanço de massa, podem ser determinadas pelas equações (4.11) a (4.16):

$$R_{CO_2} = C_{H_2CO_3}k_{-1} + C_H C_{HCO_3}k_{-3} + C_{HCO_3}k_{-4} - C_{CO_2}(k_1 + k_3 + C_{OH}k_4) \quad (4.11)$$

$$R_{H_2CO_3} = C_{CO_2}k_1 + C_H C_{HCO_3}k_{-2} - C_{H_2CO_3}(k_{-1} + k_2) \quad (4.12)$$

$$R_{HCO_3} = C_{H_2CO_3}k_2 + C_{CO_2}k_3 + C_{CO_2}C_{OH}k_4 + C_H C_{CO_3}k_{-5} - C_{HCO_3}(C_H(k_{-2} + k_{-3}) + k_{-4} + k_5) \quad (4.13)$$

$$R_{CO_3} = C_{HCO_3}k_5 - C_H C_{CO_3}k_{-5} \quad (4.14)$$

$$R_H = C_{H_2CO_3}k_2 + C_{CO_2}k_3 + C_{HCO_3}k_5 + k_w - C_H(C_{HCO_3}(k_{-2} + k_{-3}) + C_{CO_3}k_{-5} + C_{OH}k_{-w}) \quad (4.15)$$

$$R_{OH} = C_{HCO_3}k_{-4} + k_w - C_{OH}(C_{CO_2}k_4 + C_H k_{-w}) \quad (4.16)$$

As constantes da reação de hidratação do CO_2 com formação de H_2CO_3 eram bastante estudadas quando a reação direta de hidratação não era conhecida (ROUGHTON, 1941). A partir da década de 60, quando foi proposta a existência da reação direta, as medidas destas constantes passaram a ser medidas em conjunto nas formas de (k_1+k_3) e (k_{-1}/K_2+k_{-3}) (KHALIFAH, 1971; GIBBONS e EDSALL, 1963; HO e STURTEVANT, 1963). A fim de que as novas constantes, (k_1+k_3) e (k_{-1}/K_2+k_{-3}) , pudessem ser empregados no cálculo da velocidade de reação, a equação (4.8) foi substituída nas equações (4.11) e (4.12), resultando nas equações (4.17) e (4.18):

$$R_{CO_2} = C_{HCO_3} \left(C_H \left(\frac{k_{-1}}{K_2} + k_{-3} \right) + k_{-4} \right) - C_{CO_2}(k_1 + k_3 + C_{OH}k_4) \quad (4.17)$$

$$R_{H_2CO_3} = C_{CO_2}k_1 + C_H C_{HCO_3}k_{-2} - C_H C_{HCO_3} \frac{k_{-1}}{K_2} - C_{H_2CO_3}k_2 \quad (4.18)$$

A equação (4.17) pode ser aplicada para calcular a concentração de CO_2 , mas as demais equações não, porque as constantes k_2 , k_{-2} , k_5 , k_{-5} , k_w e k_{-w} são pouco estudadas para temperaturas diferentes de 25°C. Para que o modelo pudesse ser aplicado a outras temperaturas, optou-se por eliminar estes termos das equações de velocidade.

A fim de eliminar os termos k_2 , k_{-2} , k_5 e k_{-5} , foram somadas as velocidades de reação de ácido carbônico, bicarbonato e carbonato e, assim, obteve-se a equação (4.19), cujas constantes são descritas na literatura para várias temperaturas:

$$R_B = R_{H_2CO_3} + R_{HCO_3} + R_{CO_3} = C_{CO_2} (k_1 + k_3 + C_{OH} k_4) - C_{HCO_3} \left(C_H \left(\frac{k_{-1}}{K_2} + k_{-3} \right) + k_{-4} \right) \quad (4.19)$$

na qual R_B é a soma das velocidades de reação do ácido carbônico, do bicarbonato e do carbonato na fase líquida ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

As velocidades de reação do ácido carbônico, do carbonato e da hidroxila podem ser relacionadas às velocidades de reação do bicarbonato e do próton, com base no equilíbrio químico rápido das reações de ionização, de modo que podem ser re-escritas nas equações (4.20) a (4.22), respectivamente:

$$R_{H_2CO_3} = \frac{C_H \cdot R_{HCO_3} + C_{HCO_3} \cdot R_H}{K_2} \quad (4.20)$$

$$R_{CO_3} = \frac{K_5}{C_H} R_{HCO_3} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} R_H \quad (4.21)$$

$$R_{OH} = -\frac{K_w}{C_H^2} R_H \quad (4.22)$$

A equação do balanço de cargas do sistema é representada pela equação (4.23):

$$R_{HCO_3} + 2 \cdot R_{CO_3} + R_{OH} - R_H = 0 \quad (4.23)$$

Esta equação, junto com a equação (4.19), pode ser usada para relacionar as velocidades de reação do bicarbonato e do próton entre si. Então, ao substituir as equações (4.21) e (4.22) nas equações (4.19) e (4.23) e, em seguida, isolar as velocidades de reação do bicarbonato e do próton, obtém-se as equações (4.24) e (4.25):

$$R_H = \frac{R_B}{\left[\frac{\left(\frac{C_H}{K_2} + 1 + \frac{K_5}{C_H} \right) \left(1 + \frac{2C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} + \frac{K_w}{C_H^2} \right)}{\left(1 + \frac{2K_5}{C_H} \right)} + \left(\frac{C_{HCO_3}}{K_2} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} \right) \right]} \quad (4.24)$$

$$R_{HCO_3} = \frac{R_B}{\left[\left(\frac{C_H}{K_2} + 1 + \frac{K_5}{C_H} \right) + \frac{\left(1 + \frac{2K_5}{C_H} \right) \left(\frac{C_{HCO_3}}{K_2} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} \right)}{\left(1 + \frac{2C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} + \frac{K_w}{C_H^2} \right)} \right]} \quad (4.25)$$

As transformações matemáticas envolvidas na obtenção das equações destas equações estão descritas no APÊNDICE 2.

As equações (4.17), (4.20), (4.21), (4.22), (4.24) e (4.25) podem ser substituídas na equação (4.5) do balanço de massa e, assim, podem ser determinados os perfis de concentração de cada componente.

4.3 PARÂMETROS DO MODELO

O modelo matemático desenvolvido neste trabalho consiste em um sistema de equações diferenciais ordinárias, obtidas por meio de simplificações dos balanços de massa da fase líquida e da fase gasosa. A aplicação deste sistema de EDOs depende do conhecimento de variáveis do processo (velocidade superficial líquida, velocidade superficial gasosa, pressão e temperatura), das constantes de reação e dos parâmetros de transferência de massa, *holdup* do gás e $k_L a$, além da constante dos gases ideais e da constante de Henry.

Os parâmetros de transferência de massa podem ser determinados experimentalmente, mas, para fins de dimensionamento, é necessário o uso de correlações. O uso dessas correlações depende do conhecimento de outros parâmetros, como densidade e viscosidade, que, por sua vez, dependem das condições de processo, como temperatura. Com base nas correlações escolhidas para o modelo, a FIGURA 16 mostra como as condições de processo influenciam os parâmetros necessários para o cálculo de *holdup* (linha azul) e $k_L a$ (linha vermelha).

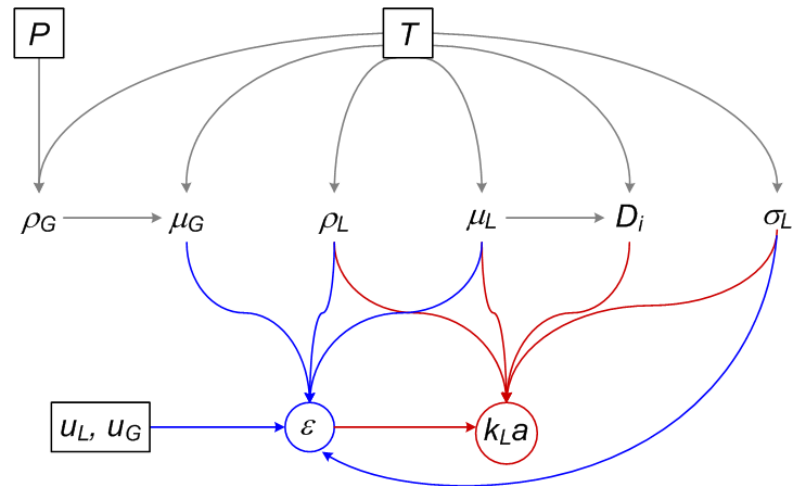


FIGURA 16 - FLUXOGRAMA DO EFEITO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO PROPAGADO SOBRE OS PARÂMETROS DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

FONTE: A Autora (2012)

Para cada parâmetro da FIGURA 16, para as constantes de velocidade de reação e para a constante de Henry, foi escolhida uma correlação da literatura, de modo que o modelo matemático pudesse ser resolvido para diferentes condições de processo. De acordo com a consideração da seção 4.3, referente à fase líquida composta somente por água, foram consideradas correlações e dados experimentais para água pura.

A escolha de cada correlação dentre as apresentadas na literatura baseou-se na faixa de aplicação da equação e na média do erro relativo entre o valor calculado usando a correlação e o valor experimental da literatura, conforme a equação (4.26):

$$E_{rel} = \sum \left| \frac{x_i^{exp} - x_i^{mod}}{x_i^{exp}} \right| \quad (4.26)$$

na qual E_{rel} é a média do erro relativo, x_i^{exp} é valor experimental do parâmetro e x_i^{mod} é valor obtido através da correlação.

Ao utilizar estas correlações, a resolução do modelo depende apenas dos seguintes parâmetros:

- temperatura;
- pressão atmosférica;
- dimensões da coluna (altura e diâmetro);

- d) vazão molar da fase gasosa;
- e) vazão da fase líquida;
- f) condições de entrada (pH inicial e concentração dos gases, de ácido carbônico, de bicarbonato e de carbonato na fase líquida e na fase gasosa).

Esta seção apresenta as considerações empregadas na escolha das correlações para as variáveis utilizadas no modelo. Apenas as principais equações testadas são apresentadas nesta seção.

4.3.1 Constantes de velocidade e de equilíbrio

Para escolher as correlações para as constantes de velocidade, foram comparadas correlações e dados da literatura. Foram desconsiderados trabalhos que não apresentavam as unidades utilizadas e que consideravam apenas uma das reações de hidratação do CO₂, ou seja, somente a reação 1 ou somente a reação 3.

Com base nas reações de hidratação do CO₂, direta e com intermediário, apenas Johnson (1982) propôs correlações para (k_1+k_3) e (k_{-1}/K_2+k_{-3}) em função da temperatura, representadas pelas equações (4.27) e (4.28):

$$k_1 + k_3 = \exp\left(1246,98 - \frac{6,19 \cdot 10^{-4}}{T} - 183 \cdot \ln(T)\right) \quad (4.27)$$

$$\frac{k_{-1}}{K_2} + k_{-3} = 10^{-3} \cdot \exp\left(1346,24 - 0,126 \cdot S^{0,5} - \frac{6,44 \cdot 10^{-4}}{T} - 196,4 \cdot \ln(T)\right) \quad (4.28)$$

na qual S é a salinidade do meio.

Estas correlações apresentaram bom ajuste aos dados dos próprios autores e aos de Khalifah (1971), Gibbons e Edsall (1963) e Ho e Sturtevant (1963), com erro relativo médio de 3,2% para a equação (4.27) e 11,7% para a equação (4.28), por isso, estas equações foram escolhidas.

Para descrever o efeito da temperatura sobre a constante de velocidade da reação direta entre CO₂ e OH⁻, foram avaliadas correlações propostas por Wang *et al.* (2010), Pinsent, Pearson e Roughton (1956), Sirs (1958) e a equação de Arrhenius com coeficientes ajustados neste trabalho. Com base nos dados destes

autores, o melhor ajuste foi com a equação (4.29), proposta por Pinsent, Pearson e Roughton (1956), que apresentou erro de 11,9%:

$$\log(k_4 \cdot 10^3) = \left(13,635 - \frac{24070}{R.T} \right) \quad (4.29)$$

Para calcular a constante inversa, foi usada a equação (4.30) da constante de equilíbrio K_4 :

$$K_{-4} = \frac{k_4}{K_4} \quad (4.30)$$

A constante de equilíbrio K_4 pode ser calculada através da correlação proposta por Wang *et al.* (2010) ou através da equação (4.31), que relaciona as constantes de equilíbrio da hidratação direta de CO_2 (K_3) e da ionização da água (K_w):

$$K_4 = \frac{K_3}{K_w} \quad (4.31)$$

As duas abordagens foram avaliadas, com base nos dados experimentais de Wang *et al.* (2010). A correlação para o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio K_3 foi escolhida com base numa comparação com os dados de Harned e Davis (1943), Shedlovsky e MacInnes (1935), Lide (2009) e MacInnes e Belcher (1935, citado por HARNED e DAVIS, 1943) às correlações de Harned e Davis (1943), Shedlovsky e MacInnes (1935), Edwards *et al.* (1987), Plummer e Busenberg (1982) e Li e Duan (2007). O melhor ajuste, com erro relativo de 0,72%, foi obtido com a equação (4.32) de Plummer e Busenberg (1982):

$$\log\left(\frac{K_3}{\rho_L}\right) = \left(-356,3094 - 0,06091964.T - \frac{21834,37}{T} + 126,8339.\log(T) - \frac{1684915}{T^2} \right) \quad (4.32)$$

na qual a densidade foi calculada pela equação de Tanaka *et al.* (2001; ver seção 4.9).

A correlação para a influência da temperatura sobre a constante de equilíbrio da água foi escolhida ao comparar os dados de Harned e Hamer (1933, citado por HARNED e OWEN, 1958) e Maeda *et al.* (1987) às correlações de Harned e Owen (1958), Edwards *et al.* (1987), Wilhelm, Battino e Wilcock (1977) e Li e Duan (2007). O melhor ajuste foi com uma das correlações de Harned e Owen (1958), com erro de 0,40%, que é representada pela equação (4.33):

$$\log\left(\frac{K_w}{\rho_L^2}\right) = \left(-\frac{6013,79}{T} - 23,6521 \cdot \log(T) + 64,7013\right) \quad (4.33)$$

A combinação das correlações de Plummer e Busenberg (1982) e Harned e Owen (1958) por meio da equação (4.31) foi comparada à correlação e aos dados de Wang *et al.* (2010). O erro relativo para cada valor de temperatura está indicado na TABELA 1.

TABELA 1 - ERROS REFERENTES ÀS CORRELAÇÕES E DADOS EXPERIMENTAIS DA LITERATURA PARA A CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO 4 (K_4) EM ÁGUA

TEMPERATURA (°C)	WANG <i>ET AL.</i> (2010)	PLUMMER E BUSENBERG (1982) E HARNED E OWEN (1958)
6,6	9,76%	2,36%
16	10,74%	3,99%
25	19,74%	45,90%
34	14,79%	6,45%
42,8	9,32%	14,35%
Média	12,87%	14,61%

FONTE: A autora (2012)

O erro médio resultante da correlação de Wang *et al.* (2010) foi menor, mas, se for desconsiderado o erro referente a 25°C, a combinação das correlações de Plummer e Busenberg (1982) e Harned e Owen (1958) apresenta erro médio muito menor, 6,79%. Ao serem comparadas a 17 valores experimentais, as correlações para K_3 e K_w apresentaram erro médio pequeno, de 0,72% e 0,40%, respectivamente. Por outro lado, a correlação de Wang *et al.* (2010) apresentou um erro médio significativamente maior 12,87% com base em apenas 5 valores experimentais. Portanto, a combinação das correlações de Plummer e Busenberg (1982) e Harned e Owen (1958) é mais confiável e, por isso, foi escolhida para o cálculo de K_4 e k_4 .

Para calcular a constante de equilíbrio K_5 , a correlação de Harned e Owen (1958), representada pela equação (4.34), foi escolhida com base nos dados de Harned e Scholes (1941, citado por HARNED e OWEN, 1958) e de LIDE (2009), apresentando um erro de 0,28%:

$$\log\left(\frac{K_5}{\rho_L}\right) = \left(-\frac{2902,39}{T} + 6,4980 - 0,02379 \cdot T\right) \quad (4.34)$$

Outras correlações comparadas para o cálculo de K_5 foram as de Edwards *et al.* (1987), Plummer e Busenberg (1982) e Li e Duan (2007), mas, estas obtiveram erro superior.

Por fim, a correlação de Harned e Embree (1934) foi escolhida para calcular a constante de equilíbrio K_2 , usando como base a temperatura na qual K_2 é máximo, 17°C (WISSBRUN, FRENCH e PATTERSON, 1954). O valor de K_2 máximo, correspondente a esta temperatura, foi determinado através de ajuste dos dados experimentais de Wissbrun, French e Patterson (1954) e Berg e Patterson (1953). Esta correlação, que apresentou erro de 6,61% está indicada na equação (4.35):

$$\log(K_2) - \log(1,73 \cdot 10^{-4}) = -5 \cdot 10^{-5} (T - 290,15) \quad (4.35)$$

4.3.2 Holdup do gás

Durante o desenvolvimento do modelo, o *holdup* foi considerado dependente da posição axial para que o modelo fosse fiel ao processo. Contudo, para a resolução do modelo, optou-se por utilizar valores de u_G e ε constantes ao longo da coluna, determinados em função da pressão atmosférica. O cálculo do *holdup* em função da posição axial depende da velocidade superficial da fase gasosa, que depende da pressão, que, por sua vez, depende do *holdup* de toda a coluna de fluido acima daquele ponto. Portanto, a determinação do *holdup* para cada posição seria muito complexa e aumentaria a carga computacional sem ganho proporcional na qualidade dos resultados. O *holdup* médio foi, então, determinado pela correlação de Zuber e Findlay (1965), representada pela equação (2.20):

$$\varepsilon = \frac{u_G}{C_0 (u_L + u_G) + U_b} \quad (2.20)$$

Esta equação, frequentemente utilizada para caracterizar sistemas bifásicos variados, já foi utilizada no dimensionamento e na modelagem matemática de fotobiorreatores (Welsh *et al.*, 1999; Rubio *et al.*, 1999; Hall *et al.*, 2003). Os parâmetros C_0 e U_b desta equação foram ajustados às medidas experimentais de *holdup* das colunas de gaseificação dos fotobiorreatores tubulares de Rubio *et al.* (1999) e de Hall *et al.* (2003) apresentados na TABELA 2, os coeficientes de

correlação obtidos foram 1,000 e 0,98, respectivamente (TABELA 3). Este resultado mostra que a equação pode ser usada para descrever este tipo de sistema

TABELA 2 - DADOS EXPERIMENTAIS DE VELOCIDADES SUPERFICIAIS LÍQUIDA E GASOSA E *HOLDUP* DO GÁS

FONTE	u_G (m s ⁻¹)	u_L (m s ⁻¹)	$\epsilon_{\text{experimental}}$
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,4246	0,2193	0,1695
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,4301	0,2264	0,1734
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,4359	0,2341	0,1776
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,4750	0,2900	0,2061
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,4796	0,2971	0,2095
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,4846	0,3049	0,2132
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,5184	0,3608	0,2383
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,5225	0,3678	0,2413
Rubio <i>et al.</i> (1999)	0,5269	0,3756	0,2446
Hall <i>et al.</i> (2003)	0,212	0,134	0,160
Hall <i>et al.</i> (2003)	0,265	0,268	0,258
Hall <i>et al.</i> (2003)	0,289	0,404	0,286
Hall <i>et al.</i> (2003)	0,302	0,537	0,358
Hall <i>et al.</i> (2003)	0,315	0,672	0,387

FONTE: RUBIO *et al.* (1999) e HALL *et al.* (2003)

TABELA 3 - RESULTADO DO AJUSTE DA EQUAÇÃO DE ZUBER E FINDLAY (1965) AOS DADOS DE *HOLDUP* DO GÁS EM COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DE RUBIO *ET AL.* (1999) E DE HALL *ET AL.* (2003)

	RUBIO <i>ET AL.</i> (1999)	HALL <i>ET AL.</i> (2003)
C_0	0,9354	1,4
U_b (m s ⁻¹)	0,6915	0,34
R ²	1,0000	0,98

FONTE: A autora (2012)

Uma vez que o modelo foi desenvolvido para o dimensionamento de uma coluna de gaseificação e, para isso, não haveriam dados experimentais para determinar C_0 e U_b , foram utilizadas correlações para estes parâmetros. As correlações foram selecionadas com base nos dados experimentais para colunas de gaseificação apresentados por Rubio *et al.* (1999) e Hall *et al.* (2003). Os dados de Hall *et al.* (2003) foram obtidos a partir dos gráficos utilizando o *software* DIGITIZE.

Para o cálculo de C_0 e U_b optou-se por seguir a proposta de Schlegel *et al.* (2010), que consideram o efeito do regime de escoamento e do diâmetro hidráulico adimensional (D_H^*), calculado pela equação (4.36):

$$D_H^* = \frac{D_H}{L_o} \quad (4.36)$$

na qual L_o é comprimento de Laplace (m) e é calculado pela equação (4.37):

$$Lo = \left(\frac{\sigma}{g(\rho_L - \rho_G)} \right)^{1/2} \quad (4.37)$$

O procedimento está descrito resumidamente no QUADRO 4 e as equações estão descritas nas subseções 4.3.2.1 a 4.3.2.4. Schlegel *et al.* (2010) classificaram as equações em grupos em função do diâmetro adimensional (pequeno ou grande) e em função do regime de escoamento (regime de bolhas ou regime *slug*), e, para cada grupo, atribuíram uma correlação da literatura que apresentava o melhor ajuste, dentre um grupo de correlações avaliadas. Para as regiões de transição, utilizaram interpolação dos resultados. Os autores também apresentaram equações para outros regimes de escoamento, mas estes regimes são pouco comuns em colunas de gaseificação.

	REGIME DE BOLHAS ($\varepsilon < 0,2$)	REGIME DE TRANSIÇÃO ($0,2 < \varepsilon < 0,3$)	REGIME SLUG ($\varepsilon > 0,3$)
DIÂMETRO PEQUENO ($D_H^* < 18,6$)	Hibiki-Ishii (2002a)	Interpolação entre Hibiki-Ishii (2002a) e Ishii (1977)	Ishii (1977)
DIÂMETRO INTERMEDIÁRIO ($18,6 < D_H^* < 30$)	Interpolação entre Hibiki-Ishii (2002a) e Hibiki-Ishii (2003)	Interpolação entre todos	Interpolação entre Ishii (1977) e Kataoka-Ishii (1987)
DIÂMETRO GRANDE ($D_H^* > 30$)	Hibiki-Ishii (2003)	Interpolação entre Hibiki-Ishii (2003) e Kataoka-Ishii (1987)	Kataoka-Ishii (1987)

QUADRO 4 - PROCEDIMENTO PROPOSTO POR SCHLEGEL *ET AL.* (2010) PARA A ESCOLHA DAS CORRELAÇÕES PARA O CÁLCULO DOS PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE ZUBER E FINDLAY (1965)

FONTE: SCHLEGEL *et al.* (2010)

4.3.2.1. Correlação para diâmetro pequeno e regime de bolhas (HIBIKI e ISHII, 2002a)

Para diâmetro pequeno, definido como $D_H^* < 18,6$, e regime de bolhas, definido como $\varepsilon < 0,2$, Schlegel *et al.* (2010) sugerem o uso das equações propostas por Hibiki e Ishii (2002a), apresentadas nas equações (4.38) e (4.39):

$$C_{0,pb} = \left(1,2 - 0,2 \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \right) \left(1 - e^{-\frac{22D_{sm}}{D_H}} \right) \quad (4.38)$$

$$U_{b,pb} = \sqrt{2} \left(\frac{g\sigma(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2} \right)^{0,25} (1 - \varepsilon)^{1,75} \quad (4.39)$$

na qual $C_{0,pb}$ representa o parâmetro de distribuição para diâmetro pequeno e regime de bolhas, D_{sm} é o diâmetro médio de Sauter das bolhas e $U_{b,pb}$ representa o parâmetro U_b para diâmetro pequeno e regime de bolhas (m s^{-1}).

Para o cálculo do diâmetro de Sauter, Hibiki e Ishii (2002a) propuseram a equação (4.40), em função da energia dissipada por atrito por unidade de massa (E_d), definida pela equação (4.41):

$$D_{sm} = 12\varepsilon^{0,153} Lo D_H^{-0,283} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L} \right)^{0,213} E_d^{-0,071} \quad (4.40)$$

$$E_d = \frac{u_L + u_G}{\rho_M} \left(-\frac{dP}{dz} \right)_M \quad (4.41)$$

nas quais $\left(-\frac{dP}{dz} \right)_M$ é a perda de carga da mistura (Pa m^{-1}) e ρ_M é a densidade da mistura (kg m^{-3}), definida pela equação (4.42):

$$\frac{1}{\rho_M} = \frac{1 - x_v}{\rho_L} + \frac{x_v}{\rho_G} \quad (4.42)$$

na qual x_v é a fração referente ao gás na vazão mássica, calculada pela equação (4.43):

$$x_v = \frac{\rho_G u_G}{\rho_L u_L + \rho_G u_G} \quad (4.43)$$

Hibiki e Ishii (2002a) sugerem o uso da equação (4.44) de Lockhart e Martinelli (1949) para a determinação da perda de carga da mistura:

$$\left(-\frac{dP}{dz} \right)_M = \phi_L \left(-\frac{dP}{dz} \right)_L \quad (4.44)$$

na qual $\left(-\frac{dP}{dz} \right)_L$ é a perda de carga da fase líquida (Pa m^{-1}) e ϕ_L é a constante de proporcionalidade.

A perda de carga da fase líquida, para regime turbulento para as duas fases, pode ser calculada através da equação (4.45) (Lockhart e Martinelli, 1949):

$$\left(-\frac{dP}{dz} \right)_L = 0,092 \rho_L^{0,8} u_L^{1,8} \mu_L^{0,2} g^{-1} D_H^{-1,2} \quad (4.45)$$

A constante de proporcionalidade é obtido através da FIGURA 17, de acordo com o regime de escoamento de cada fase, ou segundo a equação (4.46) para regime turbulento-turbulento (PERRY, 1989):

$$\phi_L = 1 + \frac{20}{X} + \frac{1}{X^2} \quad (4.46)$$

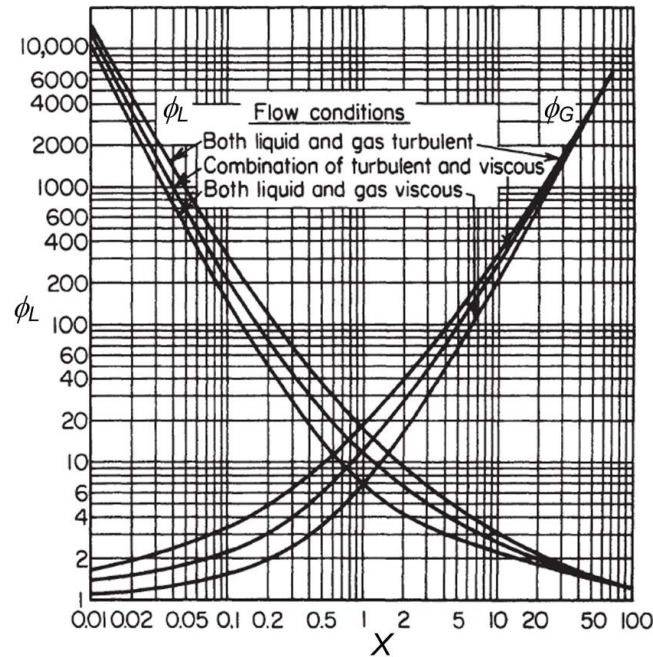


FIGURA 17 - GRÁFICO PARA A DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO ϕ_L DA EQUAÇÃO DA PERDA DE CARGA EM SISTEMA BIFÁSICO DE LOCKHART E MARTINELLI (1949)

FONTE: PERRY (1989)

Novamente para regime turbulento-turbulento, o parâmetro X pode ser determinado por meio da equação (4.47) (Lockhart e Martinelli, 1949):

$$X = \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \left(\frac{1 - x_v}{x_v} \right)^{0,9} \left(\frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0,1} \quad (4.47)$$

na qual μ_G é a viscosidade da fase gasosa (Pa s).

Para escoamento bifásico, Lockhart e Martinelli (1949) propuseram que se $Re < 1000$ o regime de escoamento da fase pode ser considerado viscoso e se $Re > 2000$ o regime seria turbulento. Com base neste critério, os dados experimentais de Rubio *et al.* (1999) e Hall *et al.* (2003), correspondem a dois regimes distintos: turbulento-viscoso para a fase líquida e para a gasosa, respectivamente; e turbulento-transição. Portanto, as equações (4.45) a (4.47) não poderiam ser aplicadas.

Para a equação (4.45) de perda de carga da fase líquida e para a equação (4.47) do parâmetro X , existem equações correspondentes para outros regimes. Para a equação (4.46), no entanto, a alternativa é utilizar o gráfico. Se o modelo for utilizado em algum procedimento de otimização, é preferível que todos os parâmetros sejam obtidos por fórmulas, sem depender da análise de gráficos. Por causa disso, foi avaliado o efeito de empregar as três equações específicas para regime turbulento-turbulento ao conjunto de dados de Rubio *et al.* (1999) e Hall *et al.* (2003), que caracterizam outro regime.

A diferença entre a perda de carga da mistura calculada considerando o regime correto da mistura e a perda de carga calculada considerando regime turbulento-turbulento foi pequena, em média 9,6%, sendo maior nos escoamentos mais viscosos. A diferença na energia de dissipação, calculada pela equação (4.41), foi a mesma. Para o diâmetro de Sauter médio e o *holdup*, calculados com as equações (2.20) e de (4.38) a (4.40), a diferença foi reduzida para 0,72% e 0,11% respectivamente. A diferença no *holdup* é desprezível, por isso, optou-se por utilizar as equações (4.46) a (4.45) para regime turbulento-turbulento e, assim, simplificar o cálculo.

Quando propuseram correlações para C_o e U_b , Hibiki e Ishii (2002a) apresentaram a equação (4.40) para o cálculo do diâmetro de Sauter. No entanto, na proposta de Schlegel *et al.* (2010), os autores propõem o uso de outra equação, a de Hibiki e Ishii (2002b), representada pela equação (4.48):

$$D_{sm} = 1,99Lo^{0,348}D_H^{0,335}\left(\frac{\mu_L}{\rho_L}\right)^{0,239}E_d^{-0,0796} \quad (4.48)$$

As duas principais diferenças são que, no novo método de cálculo de Hibiki e Ishii (2002b), a equação para o diâmetro de Sauter não considera o efeito do *holdup* e o cálculo da energia dissipada, necessária para a determinação do diâmetro, passa a incorporar a geração de energia pela expansão da bolha.

Os dois métodos de cálculo do diâmetro de Sauter, de Hibiki e Ishii (2002a) e de Hibiki e Ishii (2002b), foram avaliados e comparados. Para os dados de Rubio *et al.* (1999), não há diferença entre a energia dissipada calculada considerando a expansão da bolha ou não, porém, houve uma diferença de 5% no diâmetro de Sauter calculado, devido às diferenças entre as equações do diâmetro, principalmente nos termos Lo e D_H .

Para os dados de Hall *et al.* (2003), a diferença entre os dois métodos foi maior na energia dissipada calculada, com variação de 67% a 1553%. Contudo, a diferença no resultado do diâmetro de Sauter propriamente dito caiu para 34%. Esta queda é devido ao expoente pequeno (0,0796) da energia dissipada na equação do diâmetro de Sauter.

Apesar destas diferenças no diâmetro de Sauter, o *holdup* calculado variou pouco entre o cálculo com a consideração da expansão da bolha e o cálculo sem esta consideração: 1% para Rubio *et al.* (1999) e 5% para Hall *et al.* (2003). Ao comparar com as medidas experimentais de *holdup*, o melhor ajuste aos dados de Rubio *et al.* (1999) foi obtido com a abordagem de Hibiki e Ishii (2002b), com a consideração da expansão da bolha, enquanto que, para Hall *et al.* (2003), o melhor ajuste foi com as equações de Hibiki e Ishii (2002a), sem a consideração da expansão da bolha.

Optou-se por utilizar a equação (4.40), de Hibiki e Ishii (2002a) para o cálculo do diâmetro de Sauter, ao invés de seguir a orientação de Schlegel *et al.* (2010), pelos seguintes motivos: ao considerar os dois conjuntos de medidas experimentais como um grupo único, o erro médio foi menor com esta equação; e a na análise feita pelos autores, Hibiki e Ishii (2002b), a equação (4.48) não apresentaram melhoria no ajuste em relação à equação (4.40).

4.3.2.2. Correlação para diâmetro pequeno e regime de slug (ISHII, 1977)

Conforme a proposta de Schlegel *et al.* (2010), apresentada no QUADRO 4, o cálculo do *holdup* para diâmetro pequeno e regime *slug*, definido como $\varepsilon > 0,3$, foi realizado por meio das equações (4.49) e (4.50) propostas por Ishii (1977):

$$C_{0,ps} = \left(1,2 - 0,2 \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \right) \quad (4.49)$$

$$U_{b,ps} = 0,35 \left(\frac{g\sigma(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2} \right)^{1/4} \quad (4.50)$$

nas quais $C_{0,ps}$ representa o parâmetro de distribuição para diâmetro pequeno e regime de *slug* e $U_{b,ps}$ representa o parâmetro U_b para diâmetro pequeno e regime de *slug* (m s^{-1}).

4.3.2.3. Correlação para diâmetro grande e regime de bolhas (HIBIKI e ISHII, 2003)

Schlegel *et al.* (2010) propuseram as equações de Hibiki e Ishii (2003) para regime de bolhas e diâmetro grande, definido como $D_H^* > 30$. Hibiki e Ishii (2003) apresentaram equações diferentes de acordo com o tipo de regime próximo ao ponto de injeção do gás no sistema, que depende do tipo de difusor de bolhas utilizado. Entre os regimes considerados para esta região estão o escoamento de bolhas uniformemente distribuído e o escoamento *slug*.

Por não haver informações nos trabalhos sobre o tipo de dispersor, os dois tipos de equações foram testados para os dados de Rubio *et al.* (1999) e Hall *et al.* (2003). As equações que consideram início do escoamento em regime de *slug* apresentaram o melhor ajuste com os dados experimentais, com erro de 16% (para Rubio *et al.*, 1999) e 24% (para Hall *et al.*, 2003), em comparação a 26% (para Rubio *et al.*, 1999) e 31% (para Hall *et al.*, 2003), obtidos com as correlações para regime de bolhas desde o início. As equações regime inicial de *slug*, válidas para N_μ menor que $2,2 \times 10^{-3}$, estão representadas pelas equações (4.51) e (4.52):

$$C_{0,gb} = 1,2 \exp\left(0,110(j^+)^{2,22}\right) \left[1 - \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0,5}\right] + \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0,5} \Rightarrow j^+ \leq 1,8 \quad (4.51)$$

$$C_{0,gb} = \left[0,6 \exp(-1,2(j^+ - 1,8)) + 1,2\right] \left[1 - \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0,5}\right] + \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0,5} \Rightarrow j^+ \geq 1,8$$

$$U_{b,gb} = 0,0019(D_H^*)^{0,809} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{-0,157} N_\mu^{-0,562} \left(\frac{g\sigma_L(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2}\right)^{0,25} \Rightarrow D_H^* \leq 30 \quad (4.52)$$

$$U_{b,gb} = 0,030 \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{-0,157} N_\mu^{-0,562} \left(\frac{g\sigma_L(\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2}\right)^{0,25} \Rightarrow D_H^* \geq 30$$

nas quais $C_{0,gb}$ representa o parâmetro de distribuição para diâmetro grande e regime de bolhas, j^+ é a velocidade de escoamento adimensional da mistura definida

pela equação, $U_{b,ps}$ representa o parâmetro U_b para diâmetro grande e regime de bolhas (m s^{-1}), e N_μ é o número da viscosidade determinado pela equação (m):

$$j^+ = \frac{U_G + U_L}{\sqrt[4]{\frac{\sigma g \Delta \rho}{\rho_L^2}}} \quad (4.53)$$

$$N_\mu = \frac{\mu_L}{(\rho_L \sigma L o)^{0.5}} \quad (4.54)$$

O melhor ajuste com a correlação para regime inicial de *slug* foi esperado, porque, nestes dois tipos de reatores, o objetivo da injeção de ar na coluna era promover o escoamento e não houve preocupação com bolhas pequenas para melhorar a transferência de massa. Portanto, provavelmente não houve investimento em um difusor que promovesse fluxo uniforme de bolhas.

Para o presente estudo, foi considerado o regime inicial de *slug*, pois o sistema instalado no NPDEAS também não é de dispersão uniforme e possivelmente não será substituído, devido ao custo elevado. Portanto, as equações (4.51) e (4.52) foram utilizadas, ao invés das equações para fluxo uniformemente distribuído.

4.3.2.4. Correlação para diâmetro grande e regime de slug (KATAOKA e ISHII, 1987)

Para coluna de diâmetro grande e com regime de escoamento de *slug*, Schlegel *et al.* (2010) propuseram o uso das equações de Kataoka-Ishii (1987). Estas equações foram incorporadas nos outros modelos e estão representadas pelas correlações (4.49) e (4.52), apresentadas anteriormente.

4.3.2.5. Interpolação para regimes de transição e holdup final

Nas condições de processo que correspondem a regiões de transição entre os critérios de diâmetro pequeno e grande, e de regime de bolhas e *slug*, Schlegel *et*

al. (2010) sugerem a interpolação dos parâmetros C_0 e U_b . Por exemplo, para regime de bolhas, mas, com diâmetro intermediário, inicialmente calcula-se a função ω_D através da equação (4.55):

$$\omega_D = \frac{D_H^* - 18,6}{30 - 18,6} \quad (4.55)$$

A função ω_D determina se o diâmetro de escoamento está mais próximo de ser classificado como pequeno ou grande, e é utilizada na interpolação dos parâmetros C_0 e U_b . No exemplo de regime de bolhas e diâmetro intermediário, os parâmetros C_0 e U_b são calculados com base nos valores obtidos com as equações para regime de bolhas com diâmetro pequeno (HIBIKI e ISHII, 2002a) e regime de bolhas com diâmetro grande (HIBIKI e ISHII, 2003), como mostram as equações (4.56) e (4.57):

$$C_{0,b} = C_{0,pb}(1 - \omega_D) + C_{0,gb}(\omega_D) \quad (4.56)$$

$$U_{b,b} = U_{b,pb}(1 - \omega_D) + U_{b,gb}(\omega_D) \quad (4.57)$$

Se as variáveis de processo foram caracterizadas pelo regime de escoamento de transição, o cálculo do *holdup* por interpolação é semelhante. Neste caso, calcula-se a função ω_R por meio da equação (4.58):

$$\omega_R = \frac{\varepsilon_{pb} - 2,0}{3,0 - 2,0} \quad (4.58)$$

Para o cálculo do ω_R , optou-se por utilizar o valor de *holdup* obtido com as equações para diâmetro pequeno e regime de bolhas (ε_{pb}) (HIBIKI e ISHII, 2002a). A partir da função ω_R e dos parâmetros calculados para o mesmo tamanho de coluna, mas, com regimes distintos, pode-se determinar os parâmetros C_0 e U_b com as equações (4.59) e (4.60):

$$C_{0,p} = C_{0,pb}(1 - \omega_R) + C_{0,ps}(\omega_R) \quad (4.59)$$

$$U_{b,p} = U_{b,pb}(1 - \omega_R) + U_{b,ps}(\omega_R) \quad (4.60)$$

Caso o processo seja característico tanto da transição dos diâmetros quanto da transição de regimes, deve ser feita uma interpolação em duas etapas. Na primeira etapa, calcula-se os parâmetros por interpolação para o mesmo regime, mas, diâmetros diferentes através das equações (4.55) a (4.57). Este cálculo deve ser feito duas vezes, sendo uma vez supondo regime de bolhas e outra vez supondo regime de *slug*. O resultado de cada cálculo é, então, utilizado na interpolação da segunda etapa, por meio das equações (4.58) a (4.60). Este procedimento também pode ser feito fazendo a interpolação para regime intermediário (equações (4.58) a

(4.60)) antes da interpolação para diâmetro intermediário (equações (4.55) a (4.57)), sem alterar o resultado.

Na resolução do modelo matemático, inicialmente todos os valores de *holdup* foram calculados, incluindo os valores referentes às condições intermediárias. A definição do valor de *holdup* dentre os valores calculados foi feita de acordo com o fluxograma da FIGURA 18, segundo a metodologia de Schlegel *et al.* (2010).

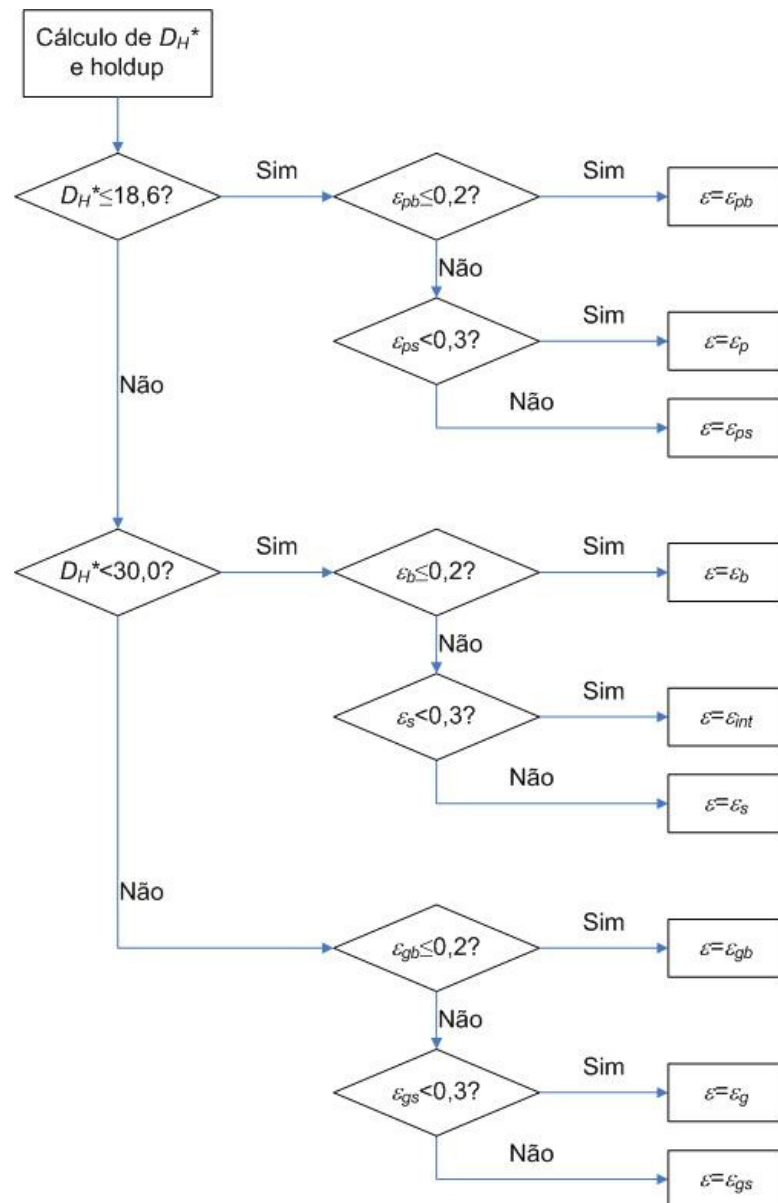


FIGURA 18 - FLUXOGRAMA ADOTADO PARA A ESCOLHA DO *HOLDUP* DO GÁS, COM BASE NA PROPOSTA DE SCHLEGEL *ET AL.* (2010)

FONTE: A Autora (2012)

O primeiro critério de escolha foi o diâmetro hidráulico. De acordo com o segundo critério, em função do regime de escoamento, o valor de *holdup* obtido com

uma correlação para regime de bolhas não é escolhido quando o seu valor for maior que 0,2 (valor definido por Schlegel *et al.* (2010) como limite entre regime de bolhas e regime de transição). O terceiro critério é semelhante, mas refere-se ao regime de *slug*, de modo que, um valor obtido com uma correlação para regime de *slug* não é escolhido quando o seu valor for menor que 0,3 (limite entre este regime e o de transição, segundo Schlegel *et al.* (2010)).

4.3.2.6. Avaliação das correlações com os dados experimentais

A proposta de Schlegel *et al.* (2010) foi utilizada para determinar o *holdup* do gás para as condições de processo descritas por Rubio *et al.* (1999) e Hall *et al.* (2003) e o valor obtido foi comparado ao valor medido experimentalmente. Também foram avaliadas as equações individuais: Ishii (1977), Kataoka e Ishii (1987), Hibiki e Ishii (2002a) e Hibiki e Ishii (2003). A análise individual das equações foi feita sem considerar a aplicação delas sugerida por Schlegel *et al.* (2010), a fim de avaliar se esta sugestão seria válida para este conjunto de dados. Os erros calculados, entre o valor experimental e o valor obtido com a correlação, com a equação (4.26) nestas avaliações estão descritos na TABELA 4.

TABELA 4 - ERROS RELATIVOS OBTIDOS COM AS CORRELAÇÕES INDIVIDUAIS E COM A PROPOSTA DE SCHLEGEL *ET AL.* (2010) PARA O CÁLCULO DE *HOLDUP* PARA OS DADOS DE RUBIO *ET AL.* (1999) E HALL *ET AL.* (2003)

CORRELAÇÃO	APLICAÇÃO SEGUNDO SCHLEGEL <i>ET AL.</i> (2010)	ERRO RUBIO%	ERRO HALL%
Hibiki-Ishii (2002a)	Diâmetro pequeno e regime de bolhas	53% (35%)	48% (33%)
Ishii (1977)	Diâmetro pequeno e regime <i>slug</i>	22%	31%
Hibiki-Ishii (2003)	Diâmetro grande e regime de bolhas	16%	24%
Kataoka-Ishii (1987)	Diâmetro grande e regime <i>slug</i>	17%	31%
Schlegel <i>et al.</i> (2010)	Todas	18%	33%

FONTE: A autora (2012)

De acordo com a classificação proposta por Schlegel *et al.* (2010), os diâmetros das colunas de Rubio *et al.* (1999) e Hall *et al.* (2003) são considerados pequenos e os regimes correspondentes aos valores experimentais de *holdup* (TABELA 2) são o regime de bolhas, o de transição e o de *slug*. Por outro lado, considerando a curva obtida pela equação (2.22) de Taitel *et al.* (1980, citada por McQUILLAN e WHALLEY, 1985), representada na FIGURA 19, os dois grupos de dados pertencem ao regime de *slug*. Contudo, a análise pela equação (2.22) não considera uma região de transição e, ao observar o gráfico, percebe-se que alguns dos pontos podem pertencer ao regime de transição. Com base nas duas análises, seriam mais indicadas as correlações de Hibiki e Ishii (2002a) e de Ishii (1977), e a interpolação do resultado de C_0 e U_b obtidos com estas equações.

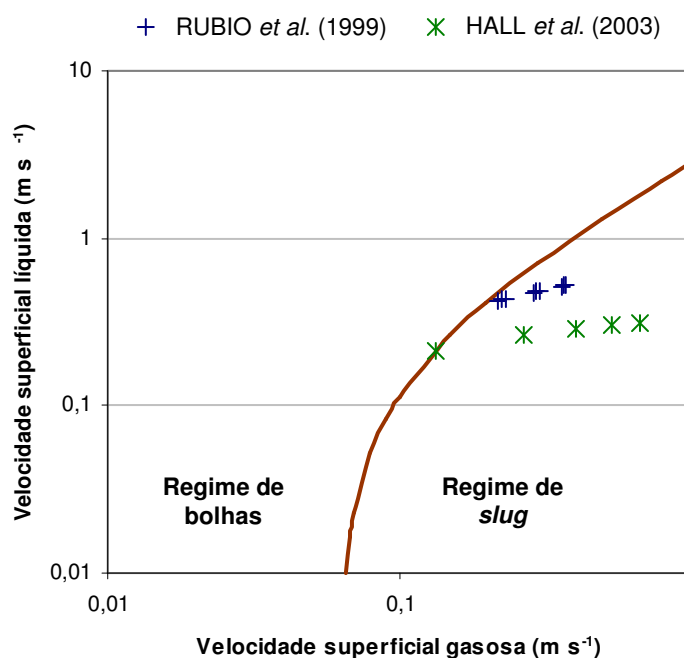


FIGURA 19 - CLASSIFICAÇÃO DOS REGIMES DE ESCOAMENTO REFERENTES AOS DADOS DE RUBIO *ET AL.* (1999) E HALL *ET AL.* (2003), COM BASE NA EQUAÇÃO DE TAITEL *ET AL.* (1980, CITADA POR MCQUILLAN E WHALLEY, 1985)

FONTE: A Autora (2012)

O erro médio foi menor, no entanto, ao utilizar as equações de Hibiki e Ishii (2003) e Kataoka-Ishii (1987), que haviam sido classificadas por Schlegel *et al.* (2010) como correlações para diâmetro grande. O erro médio referente à correlação de Ishii (1977), que representaria teoricamente as colunas de gaseificação de Rubio

et al. (1999) e Hall *et al.* (2003), é relativamente próximo ao menor erro médio, de Hibiki e Ishii (2003). Entretanto, o erro obtido com a correlação de Hibiki-Ishii (2002a) foi na ordem de 50%. O valor de erro foi elevado, porque as equações de Hibiki-Ishii (2002a) utilizadas foram desenvolvidas para regime de bolhas, conforme a proposta de Schlegel *et al.* (2010), enquanto que o conjunto de dados avaliado contém pontos de regime de transição e de regime de *slug*. Por outro lado, ao empregar outras equações desenvolvidas por Hibiki-Ishii (2002a) referentes ao regime de *slug*, o erro diminuiu para 35% para Rubio *et al.* (1999) e 33% para Hall *et al.* (2003).

Na determinação do *holdup* com base no procedimento proposto por Schlegel *et al.* (2010), os valores de C_0 , U_b e *holdup* calculados com as equações de Hibiki-Ishii (2002a) para regime de bolhas são utilizados no cálculo do *holdup* em regime de transição. Portanto o elevado desvio da correlação de Hibiki-Ishii (2002a) em comparação às medidas experimentais influencia o erro resultante da proposta de Schlegel *et al.* (2010). Mas, apesar disso, o erro referente ao procedimento de Schlegel *et al.* (2010) foi mediano, próximo ao erro de Kataoka-Ishii (1987) e Ishii (1977).

O método de Schlegel *et al.* (2010) foi escolhido para o modelo com base nas seguintes considerações: o procedimento foi validado para uma ampla faixa de condições (incluindo a validação feita pelos próprios autores), o erro não é muito maior do que o erro das equações individuais, o método é aplicável para todos os regimes e diâmetros possíveis na coluna de gaseificação e a implementação em linguagem computacional não é complexa.

4.3.2.7. Comparação com outras correlações da literatura

Outras correlações da literatura também foram testadas para os parâmetros C_0 e U_b , que se encontram no QUADRO 5: Nicklin (1962) para regime *slug*, Rouhani e Axelsson (1970), e Dix (CODDINGTON e MACIAN, 2002).

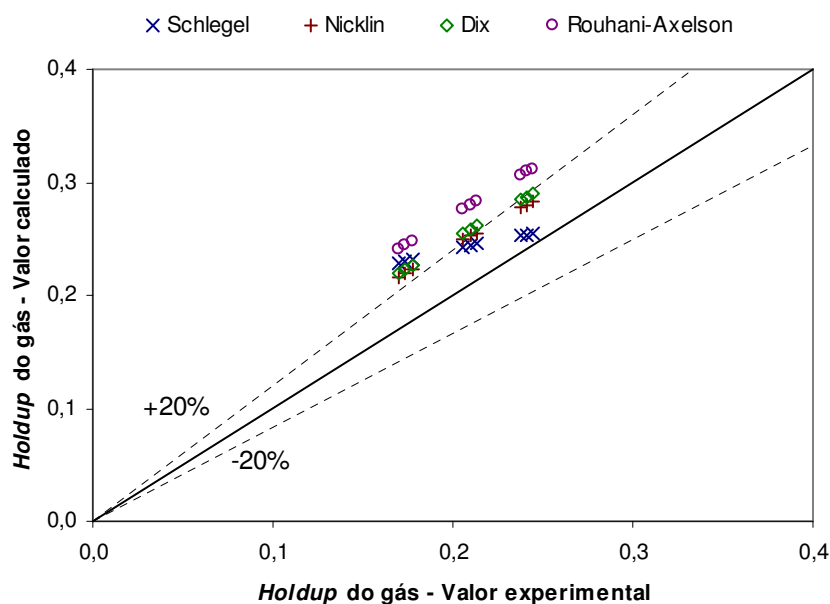
FONTE	C_0	$U_b \text{ (m s}^{-1}\text{)}$
Nicklin (1962)	1,2	$0,35 (g \cdot D_H)^{1/2}$
Rouhani e Axelsson (1970)	1,12	$1,18 \left(\frac{g \sigma (\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2} \right)^{1/4}$
Dix (CODDINGTON e MACIAN, 2002)	$\frac{u_G}{u_L + u_G} \left(1 + \left(\frac{u_L + u_G}{u_G} - 1 \right)^{(\rho_G/\rho_L)^{0,1}} \right)$	$2,9 \left(\frac{g \sigma (\rho_L - \rho_G)}{\rho_L^2} \right)^{1/4}$

QUADRO 5 - OUTRAS CORRELAÇÕES AVALIADAS PARA O CÁLCULO DE *HOLDUP* DO GÁS

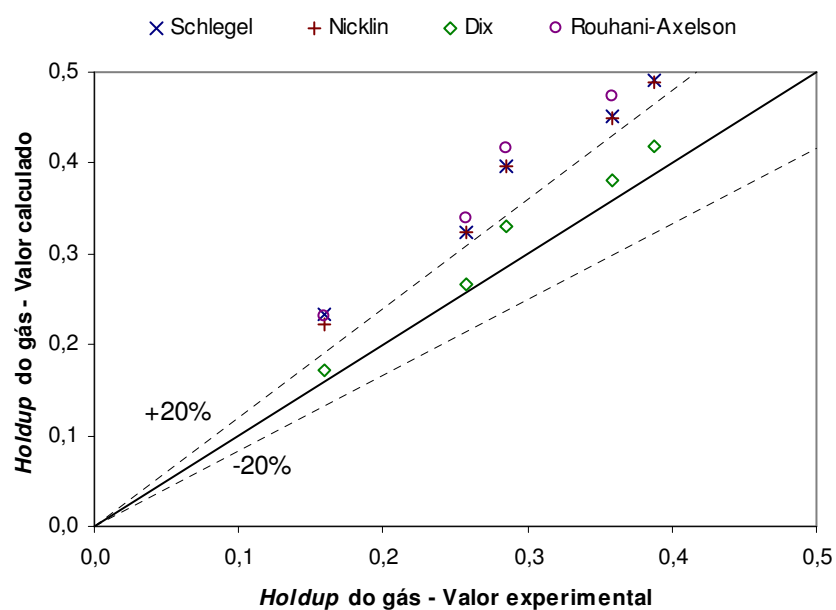
O gráfico de resíduos destas correlações e das correlações de Schlegel *et al.* (2010) está representado na FIGURA 20. Para os dados de Rubio *et al.* (1999) em regime de transição (*holdup* experimental maior que 0,2), o desvio entre os valores calculados e os valores experimentais foi menor com as correlações de Schlegel *et al.* (2010), seguido de Nicklin (1962) e Dix (CODDINGTON e MACIAN, 2002). Por outro lado, para regime de bolhas, os desvios referentes a Nicklin (1962) e Dix (CODDINGTON e MACIAN, 2002) foram menores, mas muito próximos a Schlegel *et al.* (2010). O menor erro relativo médio corresponde à proposta de Schlegel *et al.* (2010), 18,17%.

Para o conjunto de dados de Hall *et al.* (2003), os desvios obtidos com as equações de Nicklin (1962) e a proposta de Schlegel *et al.* (2010) foram semelhantes, mas, maiores que o desvio obtido com a correlação de Dix (CODDINGTON e MACIAN, 2002). O erro médio foi menor para as equações de Dix (CODDINGTON e MACIAN, 2002), 8%, seguidas das equações de Nicklin (1962), 31%, e da proposta de Schlegel *et al.* (2010), 33%.

Apenas a correlação de Dix (CODDINGTON e MACIAN, 2002) apresentou redução do erro em comparação ao método de Schlegel *et al.* (2010), mas limitada ao conjunto de dados de Hall *et al.* (2003). Ao considerar os grupos de dados, o erro relativo para as duas propostas é semelhante, por isso, manteve-se a decisão de utilizar o procedimento de Schlegel *et al.* (2010).



(a)



(b)

FIGURA 20 - GRÁFICO DE RESÍDUOS REFERENTE ÀS CORRELAÇÕES DO *HOLDUP* DO GÁS DE SCHLEGEL *ET AL.* (2010), NICKLIN (1962), DIX (CODDINGTON e MACIAN, 2002) E ROUHANI E AXELSSON (1970), PARA OS DADOS DE (a) RUBIO *ET AL.* (1999) E (b) HALL *ET AL.* (2003)

4.3.3 Coeficiente volumétrico de transferência de massa

Dentre as diversas correlações para $k_L a$ apresentadas na literatura, a maioria foi desenvolvida para sistemas específicos, como coluna de bolhas e tanques agitados, ou possui parâmetros ajustados a medidas experimentais, de forma que sua aplicação é limitada. A exceção é a equação (2.32) de CHISTI (1989), que permite o determinar o $k_L a$ em função do *holdup* para qualquer sistema binário, mediante do segundo termo da equação.

$$\frac{k_L a_i}{6\varepsilon} = 5,63 \cdot 10^{-5} \left(\frac{g D_i \rho_L^2 \sigma}{\mu_L^3} \right)^{0,5} e^{-0,131 C_S^2} \quad (2.32)$$

Esta correlação foi avaliada em comparação aos dados de $k_L a_{O_2}$ reportados por Rubio *et al.* (1999) e obtidos a partir de análise de gráfico de Hall *et al.* (2003). Inicialmente foram considerados os valores experimentais de *holdup* para o cálculo do $k_L a$ e o segundo termo da equação, 0,0668, foi calculado a partir das correlações descritas neste capítulo para água a 20°C. Dessa maneira, obteve-se um ótimo ajuste com erro de 10% para Rubio *et al.* (1999) e 7% para Hall *et al.* (2003), o que indica que a equação (2.32) descreve bem colunas de gaseificação e que o valor calculado para o segundo termo da equação é válido, apesar de não considerar a composição do meio de cultivo usado e a presença de biomassa.

O erro obtido pode ser resultante do erro no cálculo do segundo termo da equação, por não ter considerado a composição do meio e a biomassa, e dos valores experimentais de *holdup* ou de $k_L a$. Chisti (1989) propôs uma análise para verificar a validade de medidas experimentais de *holdup* ou de $k_L a$, que se baseia no mesmo princípio utilizado no desenvolvimento da equação (2.32). O princípio é que a área interfacial por unidade de volume de fase líquida (relativa à transferência de massa) é proporcional ao *holdup* por meio da equação (4.61) CHISTI (1989):

$$a_L = \frac{6\varepsilon}{d_b(1-\varepsilon)} \quad (4.61)$$

na qual a_L é área interfacial por unidade de volume de líquido (m^{-1}).

Ao multiplicar os dois membros desta equação por k_L , obtém-se uma equação para $k_L a_L$ em função do *holdup*. A aplicação do logaritmo nesta equação resulta na equação linear (4.62) (CHISTI, 1989):

$$\ln k_L a_L = \ln \left(\frac{6k_L}{d_b} \right) + \ln \left(\frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} \right) \quad (4.62)$$

Observa-se que o coeficiente angular desta reta deve ser 1. Contudo, ao aplicar esta equação aos dados de Rubio *et al.* (1999) e de Hall *et al.* (2003), os coeficientes angulares foram 0,54 e 0,80 respectivamente, como mostra a FIGURA 21. Esse resultado indica que existe um erro significativo nos valores experimentais, mas, não é possível determinar se o erro está no valor de *holdup* ou no valor de $k_L a$.

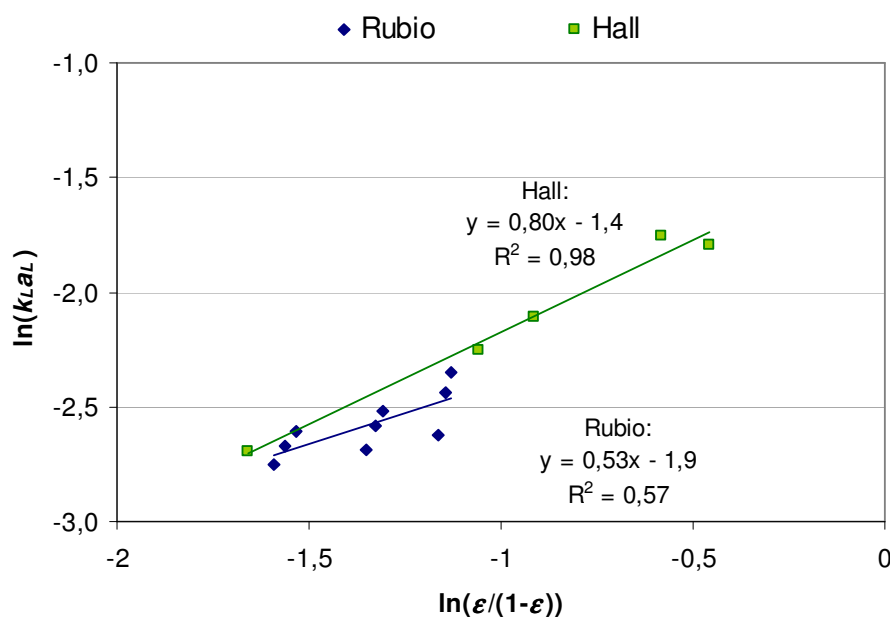


FIGURA 21 - ANÁLISE DA VALIDADE DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE *HOLDUP* E $k_L a$ DE RUBIO *ET AL.* (1999) E DE HALL *ET AL.* (2003), SEGUNDO CHISTI (1989)

Ao considerar o *holdup* calculado segundo Schlegel *et al.* (2010) na determinação do $k_L a$, o erro entre o valor calculado e o valor experimental de $k_L a$ aumentou para 29% e 23% (TABELA 5). Este aumento é devido ao erro do ajuste do *holdup*.

Hall *et al.* (2003) propôs o uso da equação (2.32) com o valor de 0,079 para o segundo termo da equação. Com base no valor de *holdup* calculado com a proposta de Schlegel *et al.* (2010), o erro aumentou ainda mais, para 52% e 46% usando o *holdup* calculado. Por isso, optou-se por calcular o segundo termo da equação usando correlações da literatura, ao invés deste valor fixo.

TABELA 5 - ERROS RELATIVOS MÉDIOS REFERENTES À CORRELAÇÃO DE CHISTI (1989) E DADOS EXPERIMENTAIS DE RUBIO *ET AL.* (1999) E DE HALL *ET AL.* (2003) PARA $k_L a_{O_2}$

VALOR DO SEGUNDO TERMO DA EQUAÇÃO	VALOR DE <i>HOLDUP</i>	ERRO RUBIO%	ERRO HALL%
Calculado com correlações para água a 20 °C	Experimental	10%	7%
Calculado com correlações para água a 20 °C	Calculado	29%	23%
Valor reportado por Hall <i>et al.</i> (2003)	Experimental	30%	10%
Valor reportado por Hall <i>et al.</i> (2003)	Calculado	52%	46%

FONTE: A Autora (2012)

Na análise da validade das medidas experimentais, o coeficiente angular relativo a Hall *et al.* (2003) foi mais próximo de 1, por isso, estas medidas foram consideradas. O erro do cálculo do $k_L a_{O_2}$ por meio das correlações de Schlegel *et al.* (2010) e Chisti (1989) apresentou erro variando de 5% a 38%. Portanto, a equação (2.32) de Chisti (1989) foi escolhida para calcular o $k_L a_{CO_2}$ e o $k_L a_{O_2}$, devido ao bom ajuste aos valores experimentais de Hall *et al.* (2003).

4.3.4 Pressão do sistema

A resolução do sistema de EDOs do balanço de massa foi feita com valores de *holdup* médio, apesar disso, foi mantida a equação (4.63) para calcular a pressão em função da altura na coluna, pois a pressão do sistema influencia diretamente a concentração de equilíbrio da fase gasosa na interface:

$$P = P^{atm} + (h_D - x)(1 - \varepsilon) \rho_L g \quad (4.63)$$

na qual P^{atm} é pressão atmosférica (Pa).

A variação da pressão atmosférica com a altitude (H) também foi considerada por meio da equação (4.64), obtida a partir dos dados de ESTADOS UNIDOS (1976) com R^2 de 0,9983 e o erro relativo médio de 0,44%, válida até 3 km de altitude:

$$P^{atm} = 100602 - 10396,5 * H \quad (4.64)$$

Para o balanço de massa da fase gasosa (equação (4.7)), foi utilizada a equação (4.65), que é constante ao longo da coluna:

$$u_G P = \frac{\dot{n} R T}{A} \quad (4.65)$$

na qual \dot{n} é a vazão molar da fase gasosa (mol s^{-1}).

4.3.5 Constante de Henry

A constante de Henry depende da temperatura e da composição do meio (CORNET *et al.*, 1998). Para solução aquosa, o efeito da temperatura pode ser descrito pela equação (4.66) proposta por Royce e Thornhill (1991):

$$k_{H,i} \propto \exp\left(A - \frac{B}{T - C}\right) \quad (4.66)$$

Contudo, Royce e Thornhill (1991) não apresentaram os resultados do ajuste desta equação e a faixa de temperatura na qual pode ser usada. Wilhelm, Battino e Wilcock (1977), por outro lado, propuseram a equação (4.67), determinaram os coeficientes para diversos gases e mostraram os desvios padrões e faixa de temperatura, indicados na TABELA 6.

$$k_{H,i}(1\text{atm}) = \frac{101325 MM_{H_2O}}{\rho_L} \exp\left[-\frac{4,184}{R} \left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \ln(T) + D_i T\right)\right] \quad (4.67)$$

na qual MM_{H_2O} é a massa molar da água (kg mol^{-1}).

TABELA 6 - COEFICIENTES, LIMITES DE TEMPERATURA E DESVIO PADRÃO DA CORRELAÇÃO DE WILHELM, BATTINO E WILCOCK (1977) PARA CONSTANTE DE HENRY DE O₂ E CO₂ EM ÁGUA

	CO ₂	O ₂
A ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	-317,658	-286,942
B (cal mol^{-1})	17371,2	15450,6
C ($\text{cal K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)	43,0607	36,5593
D ($\text{cal K}^{-2} \text{mol}^{-1}$)	-0,00219107	0,0187662
Tmín (K)	273	274
Tmáx (K)	353	348
Desvio padrão	0,54%	0,31%

FONTE: WILHELM, BATTINO e WILCOCK (1977)

As equações de Edwards *et al.* (1978) e de Plummer e Busenberg (1982) para CO₂ também foram testadas. Porém, em comparação aos valores experimentais apresentado por Wilhelm *et al.* (1977), para a faixa de temperatura de 5 a 40 °C, a equação de Edwards apresentou o maior erro relativo de 2,72% para CO₂, seguida de Plummer e Busenberg (1982) com 0,53% para CO₂, e Royce e Thornhill (1991) com 0,50% para CO₂ e 0,43% para O₂. Portanto, a equação de Wilhelm, Battino e Wilcock (1977), que apresentou o menor erro médio de 0,021% para CO₂ e 0,013% para O₂, foi escolhida.

4.3.6 Difusividade dos gases dissolvidos na fase líquida

A transferência de massa é diretamente influenciada pela difusividade, que, por sua vez, varia com a temperatura e a viscosidade do meio (CHEN e CHEN, 1985). Existem diversas correlações para estimar o valor da difusividade de CO₂ e O₂ em água em função da temperatura, incluindo equações fundamentadas e globais, como a equação (4.68) de Wilke-Chang (1955), e equações empíricas e ajustadas para pares binários específicos, como a equação (4.69) de Frank *et al.* (1996).

$$D_{O_2} = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (2,6 \cdot MM_{H_2O})^{1/2} T}{\mu_{H_2O} V_{O_2}^{0,6}} \quad (4.68)$$

$$D_{CO_2} = B \cdot e^{-\frac{A}{RT}} \quad (4.69)$$

na qual μ_{H_2O} é a viscosidade da água (Pa s) e V_{O_2} é o volume molar do O₂ (25,6 m³).

Para este trabalho, é importante avaliar cada modelo para as misturas específicas CO₂/H₂O e O₂/H₂O. Akgerman e Gainer (1972) apresentaram um conjunto de dados experimentais para estas duas misturas em diversas temperaturas e compararam sua correlação para estas misturas com outras quatro: Wilke-Chang (1955), Stokes-Einstein (AKGERMAN e GAINER, 1972), Eyring (AKGERMAN e GAINER, 1972) e Othmer-Thakar (1953). Os erros obtidos por Akgerman e Gainer (1972) com estas equações estão apresentados na TABELA 7.

TABELA 7 - ERROS RELATIVOS MÉDIOS REFERENTES ÀS CORRELAÇÕES DA LITERATURA E DADOS EXPERIMENTAIS DE AKGERMAN E GAINER (1972) PARA AS DIFUSIVIDADES DE CO₂ E O₂ EM ÁGUA

CORRELAÇÃO	CO ₂	O ₂
Akgerman-Gainer (a)	5,56%	5,56%
Wilke-Chang (a)	6,15%	5,44%
Stokes-Einstein (a)	46,3%	53,0%
Eyring (a)	25,9%	5,59%
Othmer-Thakar (a)	26,4%	22,7%
Frank (b)	5,69%	-
Frank modificada (b)	4,34%	5,79%
Número de dados	31	23

FONTE: (a) AKGERMAN E GAINER (1972); (b) A Autora (2012)

Frank *et al.* (1996) propuseram correlacionar a temperatura e a difusividade do CO₂ em água, através de uma equação semelhante à de Arrhenius. Esta equação apresentou um bom ajuste aos dados de Akgerman e Gainer (1972), apesar de ter sido desenvolvida com base em apenas 4 dados experimentais. No presente trabalho, os coeficientes da equação de Frank *et al.* (1996) foi reavaliados por meio de regressão linear dos dados de Akgerman e Gainer (1972). Para o O₂, obteve-se coeficiente de correlação linear $R^2 = 0,934$ para os valores de coeficientes $A = 19200 \text{ J mol}^{-1}$ e $B = 5,52 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e, para o CO₂, obteve-se $R^2 = 0,934$ para os coeficientes $A = 18200 \text{ J mol}^{-1}$ e $B = 2,97 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. A expressão “Frank modificada” refere-se a equação de Frank *et al.* (1996) com estes novos coeficientes.

A equação de Frank modificada, apresentada na equação (4.69), foi escolhida para o CO₂ devido aos baixos valores do erro médio e do erro máximo. Para O₂, foi definida a equação (4.68) de Wilke e Chang (1955) que apresentou o menor erro e é amplamente utilizada:

Ao utilizar viscosidade calculada por correlação (ver seção 4.10) nesta equação, o erro relativo aumentou para 5,68%, comparado ao erro calculado por Akgerman e Gainer (1972).

4.3.7 Densidades das fases

A densidade da fase líquida, composta somente por água, foi calculada em função da temperatura por meio da equação (4.70) de Tanaka *et al.* (2001):

$$\rho_L = 999,974950 \left(1 - \frac{(T[^\circ\text{C}] - 3,983035)^2 (T[^\circ\text{C}] + 301,797)}{522528,9 (T[^\circ\text{C}] + 69,34881)} \right) \quad (4.70)$$

Esta equação apresentou excelente correlação com os dados experimentais apresentados por Lide (2009) para temperaturas de 5 °C a 40 °C, resultando em erro relativo menor que 0,00017%.

No caso da densidade da fase gasosa, foi utilizada a lei dos gases ideais indicada pela equação (4.71):

$$\rho_G = \frac{P^{atm}}{RT} \cdot MM_G \quad (4.71)$$

na qual MM_G é a massa molecular da fase gasosa (kg mol^{-1}).

Para esse cálculo, adotou-se o valor da pressão atmosférica, porque a determinação da pressão ao longo da coluna depende do *holdup* do gás, que, por sua vez, depende da densidade do gás, logo seriam necessárias iterações além daquelas já envolvidas no cálculo do *holdup*. Apesar da pressão no fundo da coluna ser até 75% maior do que a pressão atmosférica, a influência da densidade da fase gasosa sobre o *holdup* é pequena, de modo que essa diferença de pressão resultaria numa diferença de *holdup* menor que 5%, ou seja, menor do que o erro da própria correlação do *holdup*.

A massa molecular da fase gasosa foi determinada com base na composição dos gases da atmosfera, indicada pela TABELA 8. O ajuste da equação (4.71) aos dados de Perry (1989) para 280 K e de Lide (2009) para 300 K e 350 K a 1 bar foi satisfatórios, com erro médio de 0,053%. Nos estudos com ar enriquecido com CO_2 , a massa molecular foi ajustada para a mistura formada.

TABELA 8 - COMPOSIÇÃO DO AR ATMOSFÉRICO

GÁS	MASSA MOLECULAR (kg mol ⁻¹)	FRAÇÃO MOLAR
Nitrogênio	0,0280134 (a)	0,78084 (a)
Oxigênio	0,0319988 (a)	0,209476 (a)
Argônio	0,039948 (a)	0,00934 (a)
Dióxido de carbono	0,0440095 (a)	0,000390 (b)
TOTAL	0,028964	1,00005

FONTE: (a) LIDE (2009); (b) TANS e KEELING (2011)

4.3.8 Viscosidades das fases

A equação (4.72) de Reid *et al.* (1987) foi utilizada para calcular a viscosidade da água em função da temperatura:

$$\mu_L = 10^{-3} \exp \left(-24,71 + \frac{4209}{T} + 0,04527 \cdot T - 0,00003376 \cdot T^2 \right) \quad (4.72)$$

Ao comparar com os dados experimentais de Harned e Owen (1958) e Perry (1989) para 5°C a 35°C, esta equação apresentou um erro médio de 1,26%.

Para o cálculo da viscosidade do ar, foi empregada a equação (4.73) proposta por Kadoya *et al.* (1985):

$$\mu_G = 6,1609 \cdot 10^{-6} \left[\left(0,128517 T_r + 2,60661 T_r^{0,5} - 1 - \frac{0,709661}{T_r} + \frac{0,662534}{T_r^2} - \frac{0,197846}{T_r^3} + \frac{0,00770147}{T_r^4} \right) + \left(0,465601 \rho_{Gr} + 1,26469 \rho_{Gr}^2 - 0,511425 \rho_{Gr}^3 + 0,2746 \rho_{Gr}^4 \right) \right] \quad (4.73)$$

na qual T_r é a temperatura reduzida do ar calculada pela equação (4.74) e ρ_{Gr} é a densidade reduzida calculada pela equação (4.75):

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4.74)$$

$$\rho_{Gr} = \frac{\rho_G}{\rho_{Gc}} \quad (4.75)$$

nas quais T_c é a temperatura crítica (que vale 132,5 K para o ar) e ρ_{Gc} é a densidade crítica (314,3 kg m⁻³).

Com base nos dados experimentais listados em Perry (1989) para 280 K, 300 K e 350 K a 1 bar, o ajuste foi satisfatório, com erro de 0,46%.

4.3.9 Tensão superficial da fase líquida

A tensão superficial foi determinada em função da temperatura através da equação (4.76) de Vargaftik *et al.* (1987):

$$\sigma = 0,2358 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1,256} \left[1 - 0,625 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right) \right] \quad (4.76)$$

na qual T_c é a temperatura crítica da água (647,15 K).

Esta equação apresentou erro de 0,0088% comparada aos dados experimentais para a tensão superficial da água obtidos por Lide (2009) para 5 a 40 °C.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O modelo matemático descrito no Capítulo 4 foi resolvido computacionalmente com o método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem, através da subrotina DRKGS em linguagem Fortran©. Os gráficos foram feitos nos programas Microsoft Excel® e MATLAB®.

A obtenção de dados a partir de gráficos, quando necessária, foi realizada utilizando o programa Digitize©, durante o período de licença grátis.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção é dividida em 5 partes, de acordo com cada objetivo específico. Na primeira parte, é descrita a validação do modelo desenvolvido com dados da literatura. Na segunda parte, é apresentada a análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo, que foi realizada com o intuito de avaliar o efeito, sobre o resultado do modelo, de considerar o meio composto apenas por água e o efeito dos erros de estimativa de *holdup* e k_La . Modificações foram incorporadas no cálculo de alguns parâmetros do modelo para minimizar estes efeitos e, assim, foram feitas simulações da coluna de gaseificação do NPDEAS, apresentadas na terceira parte deste capítulo, com o propósito de estudar a influência de cada parâmetro do processo sobre as trocas gasosas. A quarta parte mostra como eficiência de troca gasosa na coluna de gaseificação pode ser relacionada ao volume do compartimento de cultivo. Por fim, é descrito o dimensionamento de uma coluna de gaseificação para o NPDEAS, com base nas modificações do modelo propostas na segunda parte, nos resultados apresentados na terceira parte e na relação entre a eficiência de troca gasosa e o tamanho do compartimento de cultivo destrita na quarta parte.

6.1 VALIDAÇÃO DO MODELO

O modelo matemático requer os seguintes parâmetros de projeto e operação referentes ao sistema: diâmetro e altura da coluna, vazão da fase líquida e da fase gasosa e os valores, para a entrada da coluna, de temperatura, pH, concentração dos gases dissolvidos e fração molar. A fim de validar o modelo desenvolvido neste trabalho, optou-se por utilizar medidas experimentais reportadas na literatura.

Contudo, o conjunto de dados necessários não é reportado por completo na literatura. O trabalho mais completo, de Rubio *et al.* (1999), apresenta a maioria destas informações para o fotobiorreator projetado segundo Molina *et al.* (2001), mas, por não possuir uma sonda para CO₂ dissolvido instalada, não descreve a concentração inicial na alimentação da coluna, necessária como dado de entrada do

modelo, nem a concentração de saída no topo da coluna, que seria utilizada para a validação.

O único trabalho que descreve a concentração de CO_2 na fase líquida de maneira que possa ser usada na validação deste modelo foi o de Nebdal *et al.* (2010). Porém, as medidas foram obtidas em fotobiorreator do tipo placas planas, para o qual as equações de balanço de massa, obtidas no capítulo 4, não se aplicam.

Portanto, a validação do modelo foi feita em duas etapas. Na primeira, foi feito o balanço de massa para fotobiorreator de placas planas e foram validadas as equações de velocidade de reação para o CO_2 e outras formas de carbono inorgânico na solução para o conjunto de dados de Nebdal *et al.* (2010), desconsiderando o O_2 . Na segunda etapa, foi validado o modelo matemático do balanço de massa, com base somente nas medidas de O_2 dissolvido de Rubio *et al.* (1999). Os resultados obtidos em cada etapa estão descritos nas subseções subsequentes.

6.1.1 Validação das equações de velocidade de reação

Nebdal *et al.* (2010) realizaram medidas da pressão parcial do CO_2 na saída do FBR de placas planas, ilustrado na FIGURA 22 ao longo de 1200 s, em dois experimentos. Antes de iniciar o primeiro experimento, realizado em pH 4,0, a fase líquida estava em equilíbrio com a fase gasosa, cuja pressão parcial de CO_2 era 946 Pa. A partir do instante inicial (em $t > 0$ s), o sistema foi submetido à aeração com pressão parcial de CO_2 de entrada de 1962 Pa. No segundo experimento, em pH 7,4, a pressão parcial inicial de CO_2 foi de 510 Pa e a pressão parcial de CO_2 da alimentação foi de 998 Pa.

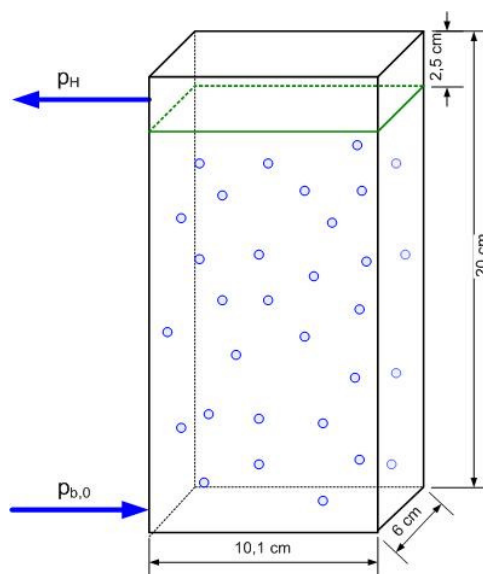


FIGURA 22 - DESENHO ESQUEMÁTICO DO FOTOBIORREATOR DE PLACAS PLANAS DESCRITO POR NEBDAL *ET AL.* (2010)

FONTE: A Autora (2012)

Os dois experimentos foram realizados em solução tampão e o pH foi mantido constante com a adição de NaOH. A adição de NaOH e as reações de equilíbrio que ocorrem entre os componentes da solução tampão modificam o balanço de massa do H^+ e do OH^- , de modo que as equações de velocidade de reação destes componentes descritas no capítulo 4 não podem mais ser utilizadas. Contudo, considerando que as concentrações de H^+ e de OH^- foram mantidas constantes, é possível considerar que o acúmulo destes compostos é nulo.

Portanto, foi necessário modificar as demais equações de velocidade de reação. A equação do balanço de cargas foi desconsiderada e foi suposto que não existem reações entre os componentes da solução tampão e os compostos de carbono, assim, obteve-se as equações (6.1) a (6.3) para ácido carbônico, bicarbonato e carbonato, respectivamente:

$$R_{H_2CO_3} = \frac{C_H \cdot R_{HCO_3}}{K_2} \quad (6.1)$$

$$R_{HCO_3} = \frac{R_B}{\left(\frac{C_H}{K_2} + 1 + \frac{K_5}{C_H} \right)} \quad (6.2)$$

$$R_{CO_3} = \frac{K_5}{C_H} R_{HCO_3} \quad (6.3)$$

A equação para a reação do dióxido de carbono não foi alterada. No entanto, as equações de balanço de massa obtidas no capítulo 4 também não puderam ser usadas na íntegra, devido às diferenças entre o fotobiorreator do tipo placas planas e a coluna de gaseificação do fotobiorreator tubular, que estão descritas no QUADRO 6. Portanto, o balanço de massa foi refeito para esta validação a partir das equações (4.1) e (4.3) do capítulo 4.

	PLACAS PLANAS	COLUNA
Geometria da área transversal	Retangular	Circular
Escoamento da fase líquida	Não	Sim
Simplificação do comportamento da fase líquida	Mistura perfeita	Fluxo pistonado
Altura de líquido	0,19 m (a)	Acima de 1 m

(a) Valor referente ao FBR usado por Nebdal *et al.* (2010)

QUADRO 6 - COMPARAÇÃO ENTRE FOTOBIORREATOR DE PLACAS PLANAS E COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DE FOTOBIORREATOR TUBULAR

FONTE: A autora (2012), NEBDAL *et al.* (2010)

O balanço do O₂ não foi considerado, pois não foram reportados dados para tal componente. Para a fase líquida, a equação (4.1) foi simplificada, considerando mistura perfeita e, assim, desprezando os termos de difusão e convecção, de modo a obter a equação (6.4):

$$\frac{\partial(C_i)}{\partial t} = R_i + \frac{k_L a_i}{(1 - \varepsilon)} (C_{b,i}^* - C_i) \quad (6.4)$$

na qual $C_{b,i}^*$ é a concentração de equilíbrio do componente i na bolha (mol m⁻³).

A concentração de equilíbrio da fase gasosa foi calculada em função da pressão parcial do CO₂ na bolha, segundo a equação (6.5):

$$C_{b,CO_2}^* = \frac{p_b}{k_{H,CO_2}} \quad (6.5)$$

na qual p_b é a pressão parcial de CO₂ na bolha (Pa).

A equação para a pressão parcial de CO₂ na bolha foi desenvolvida considerando regime pseudoestacionário, visto que a variação da concentração dos gases nas bolhas em relação ao tempo é pequena. A dependência temporal, neste caso, está embutida na concentração da fase líquida. Devido ao baixo nível de líquido, também foi considerada a pressão do sistema constante na altura (101325 Pa), assim como o *holdup* do gás. Deste modo, obteve-se a equação (6.6) para descrever a pressão parcial de CO₂ nas bolhas:

$$\frac{\partial(p_b)}{\partial x} = -\frac{k_L a_{CO_2} RT}{u_G} \left(\frac{p_b}{k_{H,CO_2}} - C_{CO_2} \right) \quad (6.6)$$

Uma vez que a concentração da fase líquida independe da posição, a equação (6.6) pode ser integrada, de modo a obter-se a equação (6.7), que descreve a pressão parcial da bolha em função da altura no FBR:

$$p_b(x) = C_{CO_2} \cdot k_{H,CO_2} + (p_{b,0} - C_{CO_2} \cdot k_{H,CO_2}) \exp \left(-\frac{k_L a_{CO_2} RT}{u_G k_{H,CO_2}} x \right) \quad (6.7)$$

na qual $p_{b,0}$ é a pressão parcial de CO_2 na bolha no fundo do fotobiorreator (Pa).

A partir desta equação, foi calculada a pressão parcial média do sistema ($p_{b,méd}$), por meio da equação (6.8):

$$p_{b,méd} = \frac{\int_V p_b dV}{\int_V dV} = \frac{C_{CO_2} \cdot k_{H,CO_2} + (p_{b,0} - C_{CO_2} \cdot k_{H,CO_2}) \left(\frac{u_G k_{H,CO_2}}{k_L a_{CO_2} RTh} \right) \left[1 - \exp \left(-\frac{k_L a_{CO_2} RTh}{u_G k_{H,CO_2}} \right) \right]}{h} \quad (6.8)$$

na qual h é altura de líquido no fotobiorreator (m).

A pressão parcial média foi utilizada no cálculo da concentração da fase gasosa em equilíbrio na equação (6.4) do balanço de massa do CO_2 dissolvido, permitindo que o sistema seja resolvido. Porém, o resultado apresentado por Nebdal *et al.* (2010) refere-se à pressão parcial do CO_2 na saída do FBR, que corresponde à pressão parcial do *headspace*, a região acima da fase líquida. Como a concentração inicial desta região era menor do que a concentração da bolha na saída do líquido após o início da medição e o volume de ar na forma de bolhas corresponde a menos de 3% do volume total de gás, a concentração de CO_2 medida representa uma diluição da concentração real da bolha, que ocorre no *headspace*. Para considerar este efeito, a fase gasosa do *headspace* foi considerada homogênea e seu balanço de massa no *headspace* foi simplificado, assim, obteve-se a equação (6.9):

$$\frac{\partial(p_H)}{\partial t} = \frac{u_G}{h_H} (p_{b,h} - p_H) \quad (6.9)$$

na qual p_H é a pressão parcial de CO_2 no *headspace* do fotobiorreator (Pa), h_H é a altura do *headspace* (m) e $p_{b,h}$ é a pressão parcial de CO_2 na bolha entrando no *headspace* (Pa).

A transferência de CO_2 entre a fase gasosa do *headspace* e a fase líquida foi desprezada por falta de informação sobre o coeficiente de transferência, k_L . Esta consideração afeta significativamente o modelo por dois motivos. Primeiro, porque a

área de troca neste caso é estimada em 40% da área total gás-líquido. Esta estimativa pode apresentar um erro grande, pois se baseia no número de bolhas determinado por fotografia pelos autores e na área interfacial das bolhas obtida pelos autores no ajuste do modelo aos dados experimentais. Portanto, apesar das indicações de que a transferência de massa no modelo é subestimada, não foi possível determinar qual seria a troca gasosa real.

O modelo composto pelas equações (6.4) e (6.9) foi, então, utilizado para simular a pressão parcial de CO₂ na saída do FBR, junto às correlações descritas no capítulo 4 e às equações (4.11), e (6.1) a (6.3) para a velocidade de reação. Os parâmetros fornecidos pelos autores e usados no modelo estão listados na TABELA 9.

TABELA 9 - PARÂMETROS UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO DO MODELO PARA O FOTOBIOREATOR DE NEBDAL *ET AL.* (2010)

PARÂMETRO	EXPERIMENTO 1	EXPERIMENTO 2
Temperatura (°C)	30	30
Área transversal (m ²)	$6,3 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-3}$
Volume da fase líquida (m ³)	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$
Volume do <i>headspace</i> (m ³)	$0,158 \times 10^{-3}$	$0,172 \times 10^{-3}$
Vazão gasosa (m ³ s ⁻¹)	$3,3 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-6}$
pH	4,0	7,4
p _b em t=0 s (Pa)	946	510
p _{b,0} em t>0 s (Pa)	1962	998

FONTE: NEBDAL *et al.* (2010)

A equação de Zuber e Findlay (1965), utilizada no modelo para o cálculo de *holdup* do gás, foi desenvolvida para escoamento bifásico, por isso, seria indicado substituí-la por outra equação para um sistema similar ao fotobiorreator de placas planas, como coluna de bolhas de geometria retangular. Contudo, o estudo de *holdup* em coluna de bolhas não é o foco deste trabalho, por isso, foi empregada a própria equação de Zuber e Findlay (1965), considerando a velocidade da fase líquida como 10^{-7} m s⁻¹, o que equivale a 0,02% da velocidade superficial da fase gasosa. O *holdup* calculado desta maneira foi de 0,00109, um valor baixo devido à baixa vazão de ar.

A FIGURA 23 mostra a pressão parcial simulada do *headspace* e da bolha na saída da fase líquida a pH 4,0 e pH 7,4, comparadas ao resultado experimental de Nebdal *et al.* (2010). A pressão parcial da bolha na saída da fase líquida corresponde à pressão parcial da fase gasosa na altura de 0,19 m.

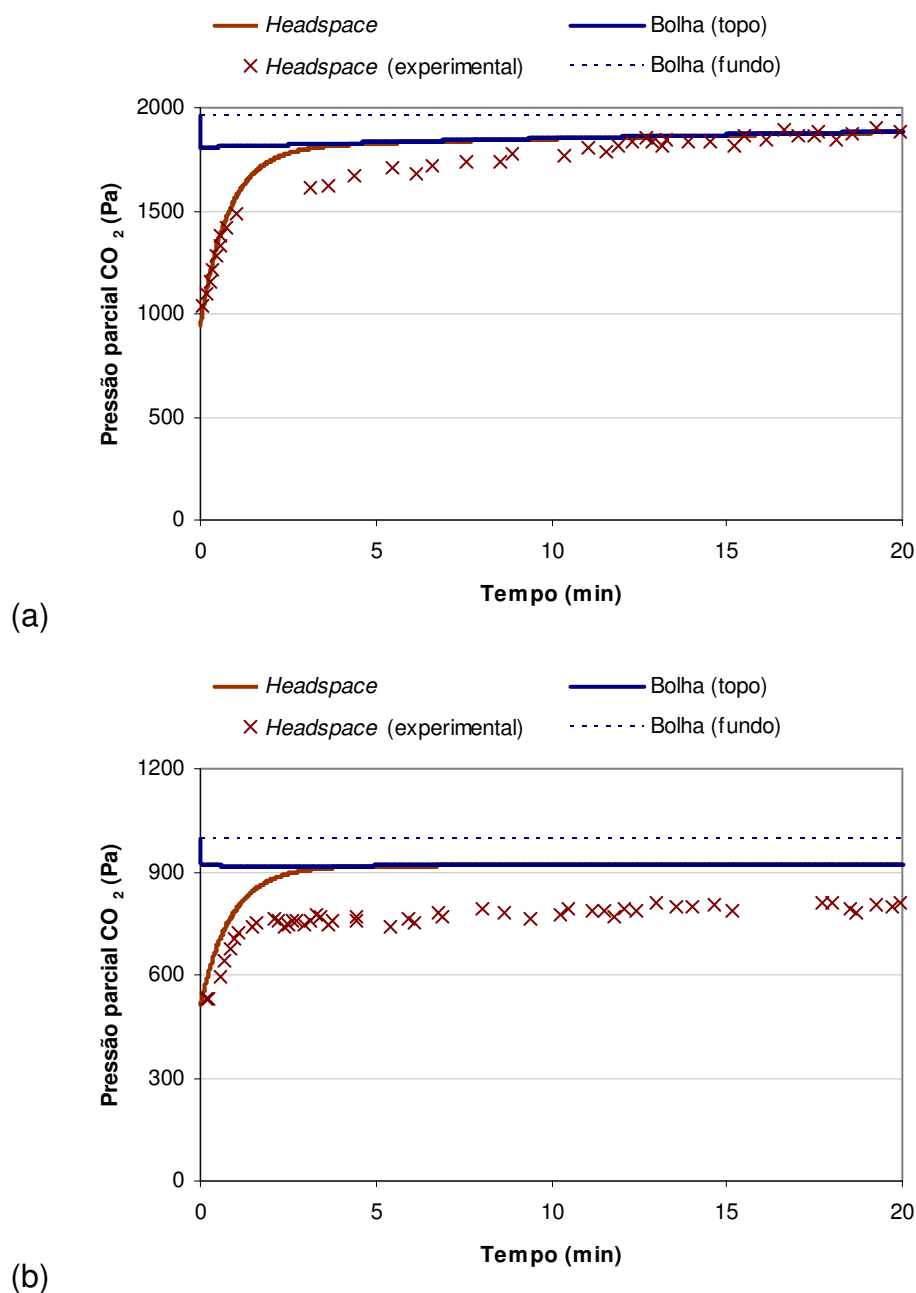


FIGURA 23 - PRESSÃO PARCIAL DE CO_2 NO HEADSPACE, VALOR EXPERIMENTAL (NEBDAL *ET AL.*, 2010) E CALCULADO, E PRESSÃO PARCIAL NA BOLHA NO FUNDO E NO TODO DO FOTOBIOREATOR EM pH (a) 4,0 E (b) pH 7,4

Em comparação com os dados experimentais de Nebdal *et al.* (2010), o erro relativo médio do modelo desenvolvido foi pequeno em pH 4,0, 3,2%. Entretanto, o período de 60 a 600 s não foi bem representado pelo modelo. A diferença entre o resultado do modelo e as medidas experimentais foi significativamente pior em pH 7,4, com erro médio de 16,9% e erro máximo de 23,6%.

Observa-se também que, tanto para o resultado do modelo quanto para os valores experimentais, o equilíbrio entre as fases não é atingido dentro do intervalo de 1200 s, uma vez que a inclinação é positiva nos dois conjuntos de dados, pressão do *headspace* calculada e real. No equilíbrio, a pressão parcial na saída do FBR deve ser igual à pressão na entrada, que é de 1962 Pa para pH 4,0 e 998 Pa para pH 7,4. O aumento gradativo da pressão no *headspace* pela simulação do modelo é menor do que o aumento da pressão observado nos dados experimentais, o seja, o tempo para atingir o equilíbrio no modelo é maior do que o real, outro indicativo de que o coeficiente de transferência de massa estimado pelas correlações é menor do que o real.

De modo geral, a pressão parcial de saída prevista pelo modelo foi superior ao valor experimental, portanto, o modelo subestimou a transferência de CO₂ da fase gasosa para a fase líquida. No início do processo, a concentração de CO₂ no *headspace* é significativamente menor do que a concentração na bolha que está saindo da fase líquida e entrando no *headspace*. Mas, ao longo do tempo, a mistura entre a fase gasosa da bolha e a fase gasosa do *headspace* resulta no aumento da concentração de CO₂ no *headspace*, até que as concentrações do *headspace* e da bolha na saída da coluna praticamente se igualam (no entanto, as duas concentrações ainda são diferentes da concentração da bolha na entrada da coluna). Quando isso ocorre, em aproximadamente 200 s, a concentração calculada de CO₂ na bolha é maior do que a concentração real, porque menos CO₂ havia sido transferido para a fase líquida durante o tempo de retenção da bolha, e, portanto, a concentração de CO₂ na saída do FBR estimada pelo modelo é maior do que o valor experimental.

O resultado obtido com o modelo foi próximo aos valores experimentais nos primeiros instantes do processo, porque o principal fator que influencia a pressão parcial do *headspace* é a diferença de pressão parcial entre a bolha e o *headspace* e esta é a mesma para o modelo e para os valores reais nos primeiros segundos do teste.

O modelo apresentou maior concentração de CO₂ no *headspace* no início do processo, mas, maior tempo para atingir o equilíbrio, em comparação ao sistema real. Por causa disso, é natural que a concentração real de CO₂ no *headspace* atinja os mesmos valores da concentração do modelo, como ocorreu no intervalo de 800 a 1200 s em pH 4,0.

A transferência de massa subestimada pelo modelo apresenta duas possíveis causas. A primeira causa é erro na estimativa do *holdup*, de modo que o valor calculado é menor do que o real, devido ao efeito parede e ao uso de uma correlação indicada para sistemas com escoamento da fase líquida (CHISTI, 1989). Esta hipótese não pode ser verificada com a comparação do *holdup* calculado no presente trabalho com o *holdup* reportado pelos autores, porque este valor não é confiável. Nebdal *et al.* (2010) determinaram o valor do *holdup* junto com as constantes de reação através de ajuste de seu modelo aos dados experimentais, no entanto, uma das constantes apresentou uma diferença de 10^7 vezes em relação às constantes reportadas na literatura, de modo que os valores ajustados das demais constantes e do *holdup* não devem estar corretos.

A segunda possível causa para a diferença na transferência de massa é que o $k_L a$ estimado é menor do que o real, uma vez que foi desprezada a transferência de massa entre o *headspace* e a fase líquida.

O sistema foi resolvido novamente a fim de confirmar que os parâmetros da transferência de massa (*holdup* e $k_L a$) são responsáveis pela diferença entre os valores reais e os valores calculados de pressão parcial na saída do FBR. Uma vez que o *holdup* afeta o $k_L a$ diretamente (equação (2.32)), não é possível avaliar os efeitos do *holdup* e do $k_L a$ individualmente. Portanto, optou-se por variar somente o *holdup*.

A FIGURA 24 representa o resultado do modelo com o *holdup* 2,5 vezes maior que o valor calculado segundo Zuber e Findlay (1965) e Schlegel *et al.* (2010). Ao aumentar o *holdup* e, conseqüentemente, o $k_L a$, o erro médio diminuiu para 1,6% e 5,9% para pH 4,0 e 7,4, respectivamente, e o perfil ficou mais próximo ao experimental, de modo que o erro máximo entre os dois valores de pH diminuiu de 23,6% para 11,4%.

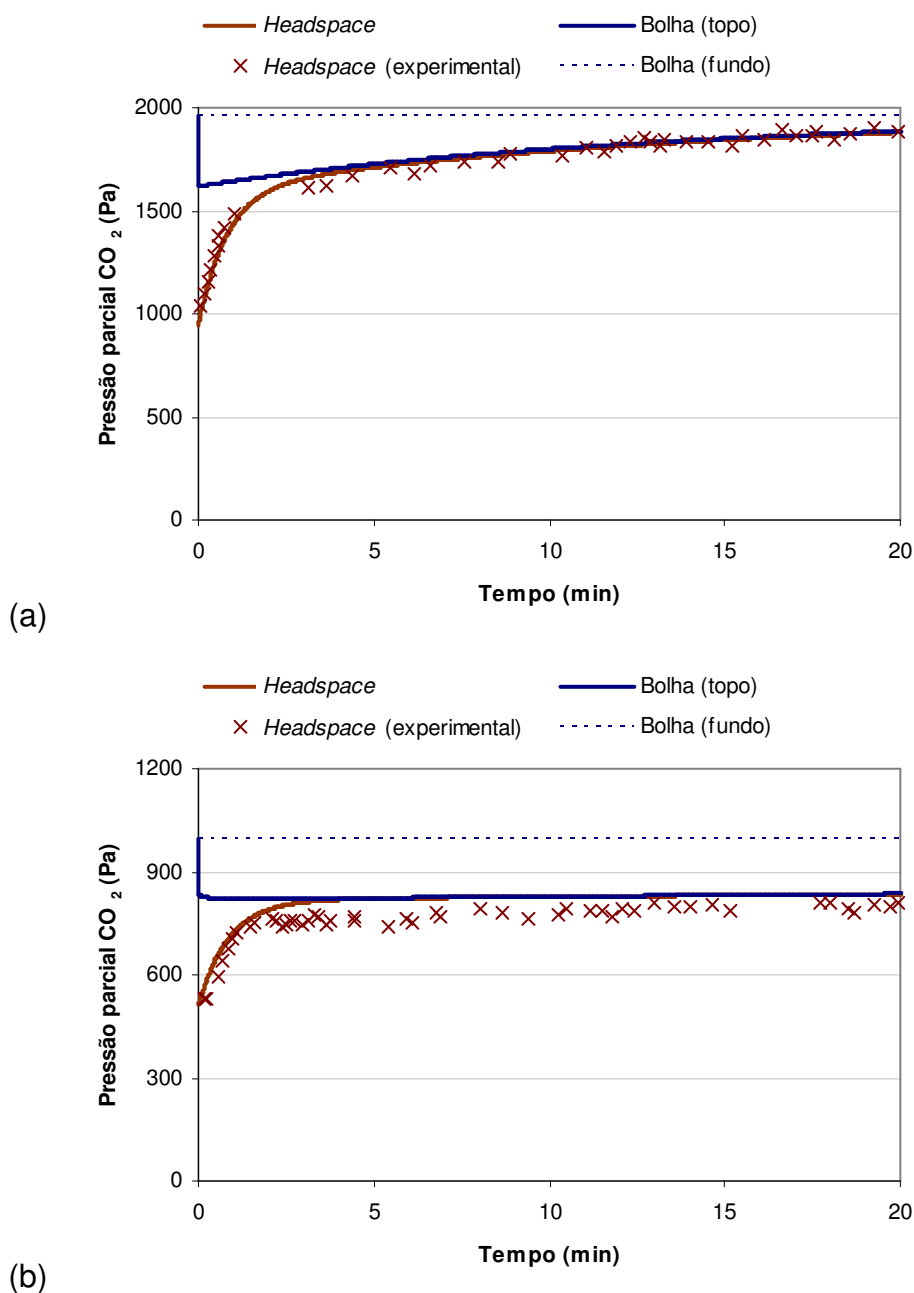


FIGURA 24 - PRESSÃO PARCIAL DE CO_2 NO *HEADSPACE*, VALOR EXPERIMENTAL (NEBDAL *ET AL.*, 2010) E CALCULADO, E PRESSÃO PARCIAL NA BOLHA NO FUNDO E NO TODO DO FOTOBIOREATOR EM pH (a) 4,0 E (b) pH 7,4, CONSIDERANDO O 2,5 VEZES O *HOLDUP* CALCULADO

A FIGURA 25 ilustra os perfis de concentração de CO_2 dissolvido, de bicarbonato e da concentração de CO_2 na fase gasosa correspondente ao equilíbrio, para o *holdup* elevado 2,5 vezes, em pH 4,0 e 7,4.

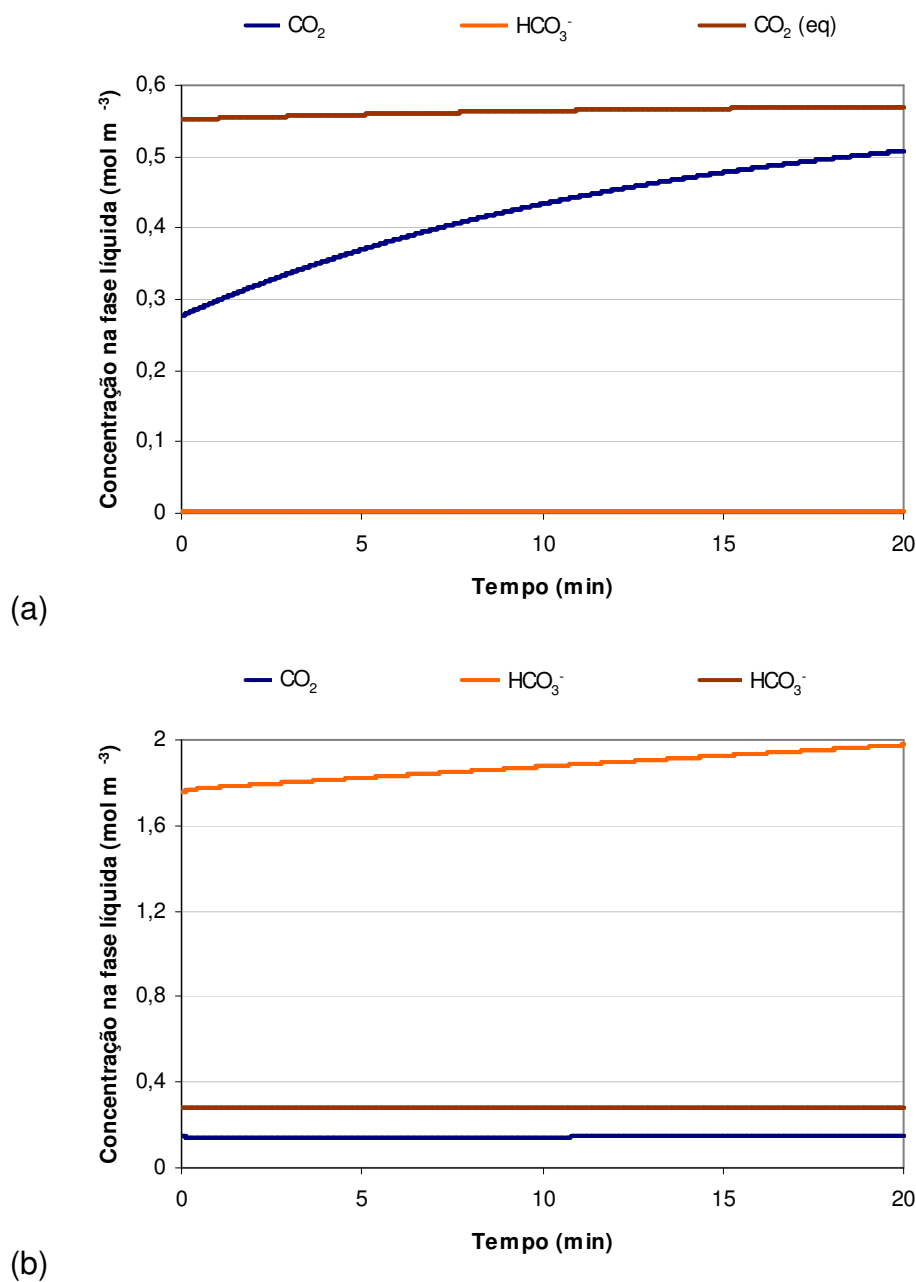


FIGURA 25 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA E A CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NA FASE GASOSA CORRESPONDENTE AO EQUILÍBRIO, EM (a) pH 4,0 E (b) pH 7,4, CONSIDERANDO O DOBRO DO *HOLDUP* CALCULADO

Em pH 4,0, as velocidades de reação de CO_2 para produzir HCO_3^- são muito pequenas devido ao excesso de H^+ no meio, de modo que a forma de carbono predominante é o CO_2 e as concentrações de ácido carbônico, bicarbonato e carbonato são desprezíveis.

Por outro lado, em pH 7,4, devido à maior velocidade de consumo de CO₂ nas reações e à baixa velocidade de difusão, a concentração de CO₂ dissolvido praticamente não varia, ou seja, a maior parte do carbono que dissolve na fase líquida é imediatamente convertido em bicarbonato. Este consumo mantém o gradiente motriz da difusão quase constante (FIGURA 25 (b)), assim como o fluxo de massa do CO₂ da fase gasosa para a líquida. Por causa do fluxo contínuo ao longo do experimento, o efeito do erro na estimativa do k_La é mais evidente em pH 7,4.

Devido às reações químicas o tempo para atingir o equilíbrio entre as fases é maior em pH 7,4 do que em pH 4,0, apesar do k_La ser o mesmo. Este atraso em atingir o equilíbrio originou a hipótese de que o pH influenciava o k_La do CO₂. De fato, esta hipótese foi analisada em um FBR tubular laboratorial por Lee e Pirt (1984) ao comparar o k_La do CO₂ em pH 6,5 e pH 7,5. Os autores determinaram o k_La com base na velocidade de crescimento de microalgas, por meio do balanço de massa, supondo que não havia acúmulo de CO₂ na fase líquida, pois o crescimento era limitado pelo carbono. O k_La medido dessa maneira foi 80% maior em pH 7,5 e a remoção de CO₂ da fase gasosa foi 367% maior, por isso, Lee e Pirt (1984) deduziram que o k_La é influenciado pelo pH ou por reações na interface.

No experimento de Nebdal *et al.* (2010), a quantidade de CO₂ absorvida pela fase líquida também foi maior em pH 7,4 do que em pH 4,0, porque o gradiente de potencial químico entre as fases é maior em pH 7,4 por causa das reações de consumo de CO₂. Sem o conhecimento das concentrações na fase líquida é natural supor que existe uma variação no k_La , porém, o ajuste do modelo matemático aos dados de Nebdal *et al.* (2010) foi feito com um único valor de k_La para as duas condições de pH, o que comprova que o k_La não é alterado com o pH.

O embasamento teórico para a dependência do pH no k_La também é vago. Segundo Lee e Pirt (1984), esta diferença poderia ser resultante da variação do tamanho da bolha, da difusividade do CO₂ ou de reações na interface, mas, nenhuma destas hipóteses foi comprovada. A presença de reação na interface foi considerada por alguns autores, mas, Grima *et al.* (1993), por meio do cálculo do módulo de Hatta (ver seção 2.7), desvalidaram essa teoria ao provar que a difusão gás-líquido do CO₂ é puramente física e não é promovida por reações na interface.

6.1.2 Validação do modelo de balanço de massa

O modelo de balanço de massa desenvolvido no capítulo 4 foi avaliado com os dados para O_2 na coluna de gaseificação de Rubio *et al.* (1999), descritos na TABELA 10.

TABELA 10 - PARÂMETROS DE PROCESSO E DIMENSÕES DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DE RUBIO *ET AL.* (1999) UTILIZADOS NA VALIDAÇÃO DO MODELO

PARÂMETRO	VALOR
Temperatura ($^{\circ}C$)	21
Vazão molar gasosa ($mol\ s^{-1}$)	0,0124
Velocidade superficial da fase líquida ($m\ s^{-1}$)	0,3670
Diâmetro da coluna (m)	0,05
Comprimento da coluna (m)	3,5

FONTE: RUBIO *et al.* (1999)

No fotobiorreator utilizado por Rubio *et al.* (1999) a circulação do meio é promovida pela injeção do ar na coluna de gaseificação, de modo que a velocidade das duas fases é proporcional. Os autores forneceram um valor para a velocidade superficial da fase líquida referente ao conjunto de dados utilizados na validação do modelo do balanço de massa nesta seção. Contudo, este valor de velocidade líquida não segue a mesma proporção com a velocidade gasosa observada nos dados da TABELA 2 (referentes à validação da correlação do *holdup*), apesar de pertencerem ao mesmo trabalho. Portanto, optou-se por estimar a velocidade da fase líquida, indicada na TABELA 10, com base no valor da velocidade gasosa para manter a proporcionalidade dos dados da TABELA 2.

No período sem luz, das 0 h às 6 h e das 18 h às 23 h, não há fotossíntese, apenas respiração celular, logo, a concentração de O_2 na fase líquida na entrada da coluna é menor do que a concentração de saturação, portanto, a transferência ocorre no sentido da fase gasosa para a fase líquida. O modelo foi resolvido para cada hora do dia incorporando a velocidade de consumo ou de geração correspondente descrita por Rubio *et al.* (1999). Os resultados das simulações para a concentração e a fração molar de O_2 em função da hora do dia estão indicados na FIGURA 26 e na FIGURA 27, respectivamente.

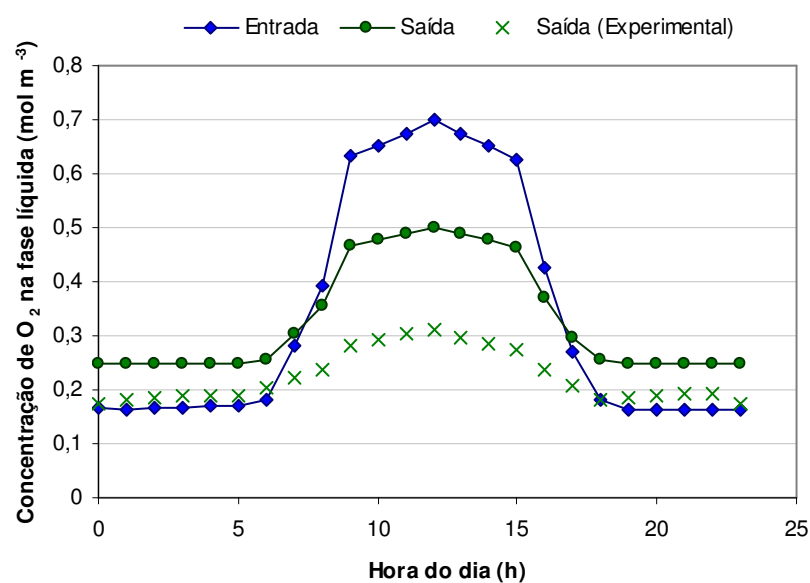


FIGURA 26 - CONCENTRAÇÃO DE O₂ NA FASE LÍQUIDA ESTIMADA E EXPERIMENTAL, NA ENTRADA E DA SAÍDA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO

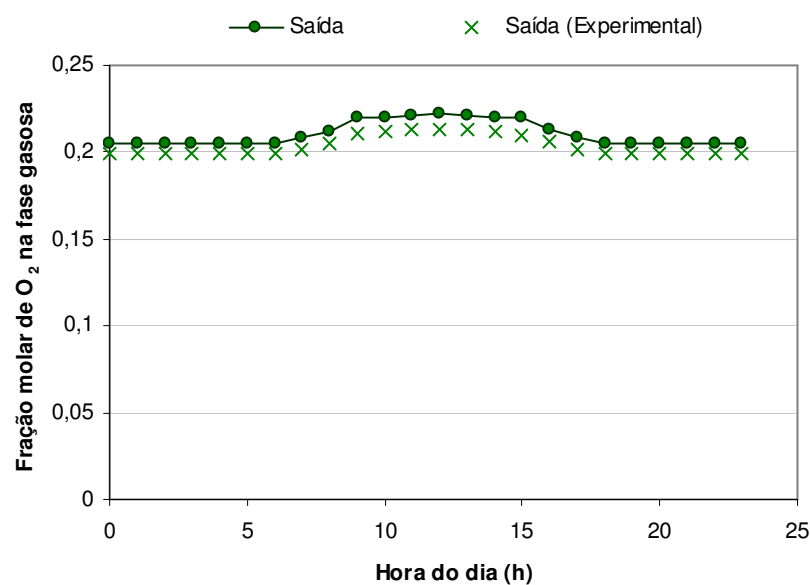


FIGURA 27 - FRAÇÃO MOLAR DE O₂ NA FASE GASOSA ESTIMADA E EXPERIMENTAL, NA SAÍDA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO

Para as duas fases, a concentração de O₂ prevista pelo modelo foi maior do que o valor experimental, com erros médios para a fase líquida e para a fase gasosa de 45,0% e 3,3%, respectivamente. No período de fotossíntese, o fato de que a concentração de O₂ dissolvido estimada era maior do que a experimental significaria

que O₂ não estava saindo suficientemente rápido da fase líquida para a fase gasosa, ou seja, o $k_L a$ usado no modelo estaria subestimado. Entretanto, neste caso, a fração molar na fase gasosa seria menor do que a experimental, ao contrário do que ocorreu.

É importante salientar que os resultados experimentais para as duas fases (gasosa e líquida) não são coerentes entre si. Conforme os dados experimentais de Rubio *et al.* (1999), em alguns momentos do dia, a quantidade de O₂ que saiu da fase líquida foi maior do que a quantidade que entrou na fase gasosa; em outros momentos, a quantidade que saiu da fase líquida foi menor do que a quantidade que entrou na fase gasosa. A discrepância, calculada pela equação (6.10), variou de 84% a 3698%:

Discrepância =

$$\left| \frac{Q_L (C_{O_2,saída} - C_{O_2,entrada}) + \dot{n} (y_{O_2,saída} - y_{O_2,entrada}) + V_{coluna} (1 - \varepsilon) R_{O_2}}{\dot{n} (y_{O_2,saída} - y_{O_2,entrada})} \times 100\% \right| \quad (6.10)$$

na qual Q_L é a vazão da fase líquida (m³ s⁻¹), $C_{O_2,saída}$ é a concentração de O₂ na fase líquida na saída da coluna (mol m⁻³), $C_{O_2,entrada}$ é a concentração de O₂ na fase líquida na entrada da coluna (mol m⁻³), $y_{i,saída}$ é a fração molar de O₂ na fase gasosa na saída da coluna, $y_{i,entrada}$ é a fração molar de O₂ na fase gasosa na entrada da coluna e V_{coluna} é o volume da coluna de gaseificação (m³).

Para os valores obtidos com o modelo, a discrepância foi significativamente menor, variando de 4 a 21%. A origem para a discrepância no resultado do modelo pode ser o uso do *holdup* médio da coluna ao invés do *holdup* real que depende da posição axial.

A discrepância nos dados experimentais não foi causada pela estimativa da vazão da fase líquida (Q_L). Ao empregar a vazão líquida fornecida pelos autores na equação (6.10), verificou-se que a discrepância máxima dos resultados experimentais aumentou para 5051%. Portanto, a origem da discrepância poderia estar nas concentrações de O₂ na fase líquida ou na fase gasosa, ou na velocidade de consumo estimada experimentalmente. Provavelmente o valor reportado para a concentração na fase gasosa é confiável, uma vez que foi usado um analisador paramagnético. A velocidade de consumo do O₂, por sua vez, é consistente com a produtividade de biomassa obtida no cultivo. Portanto, erro de medição da concentração de oxigênio na fase líquida é a mais provável causa da discrepância

calculada pela equação (6.10). Os autores não especificam que sonda foi usada para medir a concentração de oxigênio dissolvido, mas, de modo geral, esta medição é fortemente dependente da calibração da sonda, o que pode ter resultado em valores incorretos da concentração do gás dissolvido.

Se for utilizado no modelo o valor incorreto da concentração de O_2 na fase líquida na entrada da coluna, a previsão do modelo para a concentração na fase gasosa também é incorreta, o que impede que o modelo seja validado apenas com base na fase gasosa. No entanto, o erro na concentração da fase líquida deve ser igual em todos os pontos e os valores do modelo apresentaram a mesma tendência dos valores experimentais, portanto, considera-se que o modelo balanço de massa é capaz de simular o comportamento de uma coluna de gaseificação, mas não é possível determinar o erro do modelo em comparação ao sistema real.

6.2 ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO MATEMÁTICO

A análise de sensibilidade do modelo matemático desenvolvido foi realizada com dois propósitos: verificar o possível efeito da presença de sais e de biomassa nos parâmetros do modelo (como viscosidade) e, conseqüentemente, no resultado da simulação, e verificar a propagação do erro das estimativas de *holdup* e $k_L a$. Cada objetivo será discutido separadamente.

6.2.1 Constantes influenciadas pela composição do meio

No desenvolvimento do modelo foram consideradas diversas simplificações, dentre as quais se destaca a admissão de que o líquido que entra na coluna é água pura. Por meio desta simplificação, não foi necessário determinar a velocidade de reação biológica e foi possível empregar dados da literatura referente à água, que são amplamente disponíveis, enquanto que os dados em meio de cultivo ou em meio com microalgas são escassos.

A força iônica e a presença de células influenciam as constantes usadas no modelo, como, por exemplo, as constantes de velocidade de reação (MILLERO, 1979). A fim de avaliar como a variação da composição do meio poderia afetar a composição da fase líquida e da fase gasosa na saída da coluna, foi realizada a análise de sensibilidade das constantes: densidade da fase líquida, viscosidade da fase líquida, tensão superficial da fase líquida, difusividades de CO₂ e de O₂ na fase líquida, constantes de Henry de CO₂ e de O₂, e constantes de velocidade e de equilíbrio das reações.

Cada constante foi variada individualmente, ao multiplicar os valores calculados pelas correlações referentes a água, descritas no Capítulo 4, pelas porcentagens indicadas no QUADRO 7, que foram definidas com base em variações reais resultantes da salinidade do meio ou da presença de microalgas. O crescimento celular e um meio de alta força iônica (0,6 M) podem causar aumentos de 3,5% na densidade do meio, de 9,1% na viscosidade e de 3,1% na tensão superficial, em comparação aos valores referentes à água pura, por isso, foram avaliados os aumentos de 5%, 15% e 5%, respectivamente, para estes parâmetros (GRIMA *et al.*, 1993). Os valores testados foram superiores às variações relatadas por Grima *et al.* (1993), de forma a tentar abranger outras situações, como, por exemplo, maior concentração de biomassa.

CONSTANTE	GRAU DE VARIAÇÃO
Densidade	105%
Tensão superficial	105%
Viscosidade	115%
Constante de Henry de CO ₂ e O ₂	130%

QUADRO 7 - GRAUS DE VARIAÇÃO INDIVIDUAIS DAS CONSTANTES
AVALIADAS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO

FONTE: A autora (2012)

A viscosidade e a difusividade são inversamente proporcionais, portanto, um aumento de 9,1% na viscosidade, como relatado por Grima *et al.* (1993), resulta na redução de 8,3% na difusividade dos gases na fase líquida (CHEN e CHEN, 1985). Esta redução é um pouco maior do que a descrita para a mesma salinidade em sistema sem biomassa, aproximadamente 5%, provavelmente por causa da presença da biomassa (HIKITA *et al.*, 1979). Devido à proporcionalidade entre a viscosidade e a difusividade dos gases dissolvidos, será considerado que o efeito da

composição do meio sobre a difusividade está embutido no efeito sobre a viscosidade.

Uma vez que não foram encontradas informações sobre a influência da biomassa sobre as demais constantes do QUADRO 7, foi considerada somente a influência da salinidade do meio de cultivo. A constante de Henry para o CO_2 aumenta 27% na presença de cloreto de sódio a 1 M (HARNED e DAVIS, 1943). A salinidade do meio de cultivo varia de acordo com a espécie, mas o valor máximo utilizado é igual à salinidade da água do mar, que corresponde a 0,6 M de cloreto de sódio (JOHNSON, 1982). No entanto, para compensar o fato de que não foi possível considerar o efeito da biomassa por falta de informação a respeito, foi adotado o efeito na constante de Henry correspondente a 1 M de sais. A constante de Henry foi variada da mesma proporção para O_2 e para CO_2 .

O efeito destas variações foi avaliado em comparação à condição padrão, na qual todas as constantes foram calculadas pelas correlações para água pura. Para cada variação, o efeito sobre as seguintes variáveis foi avaliado: pH, fração molar dos gases na fase gasosa e concentração dos compostos na fase líquida. O efeito da variação dos parâmetros sobre estas variáveis foi caracterizado com base na diferença entre o valor na entrada e na saída da coluna, expressa relativa à diferença entre entrada e saída para operação na condição padrão, conforme equação (6.11):

$$\Delta x_{i,\text{relativo}} = \frac{x_{i,\text{saída}} - x_{i,\text{entrada}}}{x_{i,\text{saída}}^{\text{padrão}} - x_{i,\text{entrada}}^{\text{padrão}}} \times 100\% \quad (6.11)$$

na qual $\Delta x_{i,\text{relativo}}$ é a diferença relativa entre a simulação padrão e a simulação teste para o parâmetro analisado, $x_{i,\text{saída}}$ é o valor do parâmetro analisado na saída da coluna na simulação teste, $x_{i,\text{entrada}}$ é o valor do parâmetro analisado na entrada da coluna na simulação teste, $x_{i,\text{saída}}^{\text{padrão}}$ é o valor do parâmetro analisado na saída da coluna na simulação padrão e $x_{i,\text{entrada}}^{\text{padrão}}$ é o valor do parâmetro analisado na entrada da coluna na simulação padrão.

Uma vez que a análise dos efeitos se baseou principalmente na condição de saída da coluna de gaseificação, ao invés da cinética na coluna, o estudo foi feito para duas posições na mesma coluna: a 0,5 m e no topo, a 3,5 m. Na altura menor, 0,5 m, as concentrações dos componentes na saída dependem principalmente da velocidade da transferência de massa gás-líquido, porque as fases líquida e gasosa

estão longe do equilíbrio uma com a outra. Por outro lado, no topo da coluna, 3,5 m, o comportamento do sistema é essencialmente limitado pela concentração de equilíbrio. Os resultados para a altura menor e para o topo representam o tipo de comportamento esperado para uma coluna pequena (com menor exatidão) e uma coluna de altura média, respectivamente.

O estudo também foi feito para seis combinações de temperatura (20 °C e 30 °C) e pH inicial (6,0, 8,0 e 10,0), comuns durante o cultivo de microalgas, pois o comportamento pode ser diferente em cada uma destas condições (BITOG *et al.*, 2011).

Os parâmetros de entrada das simulações utilizados estão descritos na TABELA 11.

TABELA 11 - PARÂMETROS DE PROCESSO E DIMENSÕES DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DE RUBIO *ET AL.* (1999) UTILIZADOS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE

PARÂMETRO	VALOR
Temperatura (°C)	20 e 30
Diâmetro (m)	0,05
Pressão atmosférica (Pa)	101325
Concentração de CO ₂ na entrada (mol m ⁻³)	0,0
Concentração de O ₂ na entrada (mol m ⁻³)	0,70
Fração molar de CO ₂ no ar de entrada	0,011
Fração molar de O ₂ no ar de entrada	0,207
Vazão molar gasosa (mol s ⁻¹)	0,0124
Velocidade superficial da fase líquida (m s ⁻¹)	0,3670

FONTE: RUBIO *et al.* (1999)

6.2.1.1. Efeito da densidade

Ao aumentar a densidade em 5%, o *holdup* cai 0,3% (20 °C) e 1% (30 °C), enquanto que o *k_La* sobe 5% (20 °C) e 4% (30 °C), independente do pH. Apesar desta diferença, a concentração de carbono inorgânico dissolvido e a concentração de O₂ dissolvido apresentam aumento pequeno, entre 0% e 5% em relação ao padrão em todas as condições testadas, como mostra a TABELA 12. O pH apresenta variação maior que 5% em apenas uma situação específica, 20 °C, altura de 0,5 m, pH 8,0.

Nas mesmas condições, mas na altura de 3,5 m, este efeito diminui, pois a posição de equilíbrio está próxima àquela obtida na simulação padrão.

TABELA 12 - EFEITO DO AUMENTO DA DENSIDADE EM 5% SOBRE CARBONO TOTAL DISSOLVIDO, OXIGÊNIO DISSOLVIDO E pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

CONDIÇÕES TESTADAS			VARIAÇÕES OBSERVADAS		
Temperatura (°C)	pH inicial	Altura na coluna (m)	Carbono total dissolvido	Oxigênio dissolvido	pH
20	6,0	0,5	105%	103%	104%
20	6,0	3,5	101%	102%	100%
20	8,0	0,5	105%	103%	109%
20	8,0	3,5	101%	102%	100%
20	10,0	0,5	105%	103%	105%
20	10,0	3,5	101%	102%	104%
30	6,0	0,5	104%	103%	103%
30	6,0	3,5	101%	102%	100%
30	8,0	0,5	104%	103%	105%
30	8,0	3,5	101%	102%	100%
30	10,0	0,5	104%	103%	104%
30	10,0	3,5	101%	102%	103%

FONTE: A Autora (2012)

6.2.1.2. Efeito da tensão superficial

Um aumento de 5% na tensão superficial não afeta significativamente o *holdup*, apenas o k_La . Como o aumento do k_La neste caso (2%) é menor do que referente à variação da densidade, o efeito sobre os parâmetros do sistema é menor do que 4%, em todas as condições, como mostra a TABELA 13.

TABELA 13 - EFEITO DO AUMENTO DA TENSÃO SUPERFICIAL EM 5% SOBRE CARBONO TOTAL DISSOLVIDO, OXIGÊNIO DISSOLVIDO E pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

CONDIÇÕES TESTADAS			VARIAÇÕES OBSERVADAS		
Temperatura (°C)	pH inicial	Altura na coluna (m)	Carbono total dissolvido	Oxigênio dissolvido	pH
20	6,0	0,5	102%	102%	102%
20	6,0	3,5	100%	101%	100%
20	8,0	0,5	102%	102%	104%
20	8,0	3,5	100%	101%	100%
20	10,0	0,5	102%	102%	102%
20	10,0	3,5	101%	101%	102%
30	6,0	0,5	102%	102%	101%
30	6,0	3,5	100%	101%	100%
30	8,0	0,5	102%	102%	102%
30	8,0	3,5	100%	101%	100%
30	10,0	0,5	102%	102%	102%
30	10,0	3,5	101%	101%	101%

6.2.1.3. Efeito da viscosidade

O aumento de 15% na viscosidade também não afeta o valor calculado de *holdup*, mas diminui significativamente o k_La . A influência da viscosidade do meio sobre o k_La ocorre de duas maneiras, através da própria viscosidade e através da difusividade dos gases. A viscosidade também diminui a difusividade do O_2 em 13%, de modo que a redução total do k_La é de 24% para o O_2 .

Um aumento na viscosidade teoricamente deve diminuir a difusividade, mas o efeito de viscosidade não está incorporado na equação que foi usado para calcular este parâmetro (equação (4.69)). Portanto, foi atribuída à difusividade de CO_2 uma redução de 13%, que equivale ao aumento da viscosidade em 15%, de modo que a redução do k_La do CO_2 foi igual à redução para O_2 , 24%.

A queda do k_La diminuiu significativamente a absorção de CO_2 na fase líquida e a remoção de O_2 , de modo que, para ambos os gases, a concentração final no meio foi menor (FIGURA 28). O efeito do aumento na viscosidade foi semelhante para os vários valores de pH inicial e temperatura que foram testados.

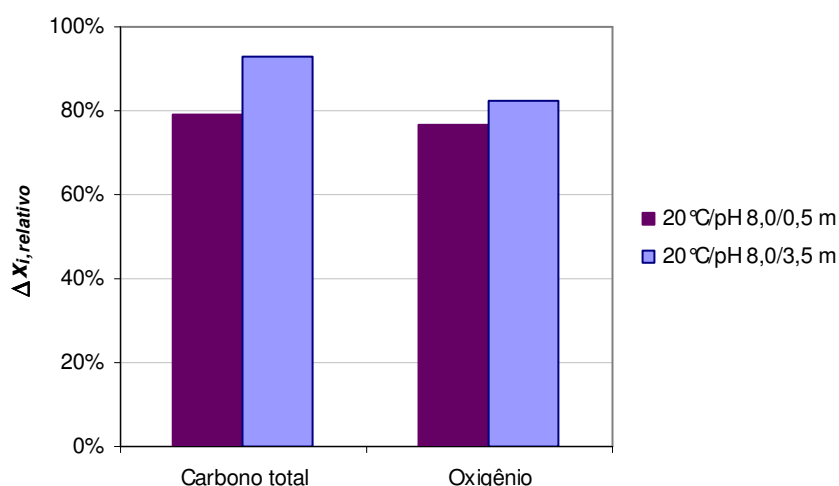
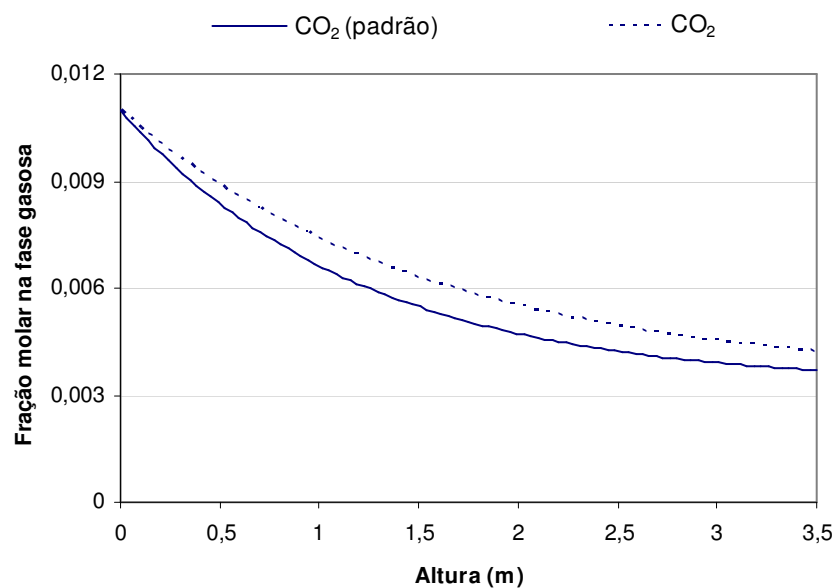


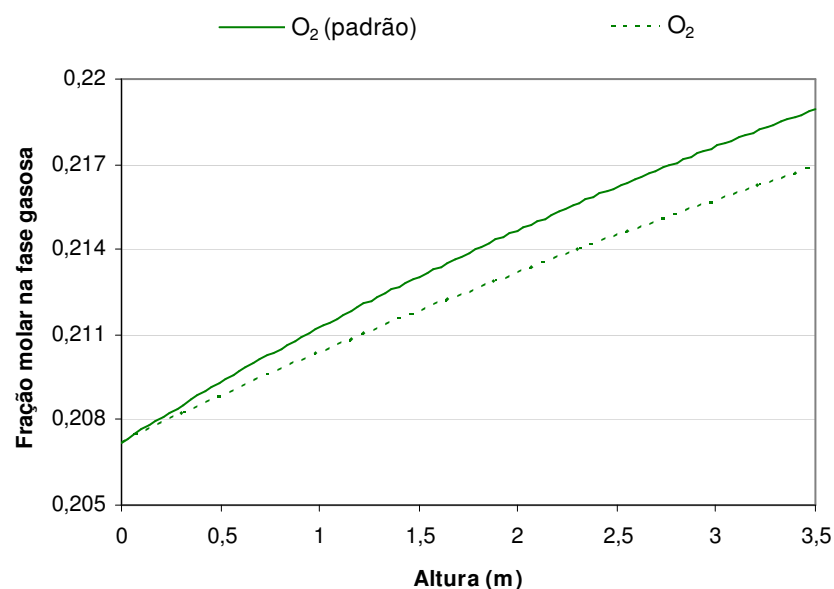
FIGURA 28 - EFEITO DO AUMENTO DA VISCOSIDADE EM 15% SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO E O OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

O efeito da mudança da viscosidade foi maior no fundo da coluna do que no topo para CO_2 , o que indica que a viscosidade afeta mais o tempo para atingir o equilíbrio, do que a posição do equilíbrio em si. Essa observação era esperada, uma vez que a influência da viscosidade sobre os fenômenos presentes no sistema é exclusivamente sobre o $k_L a$. Ao aumentar a viscosidade, o $k_L a$ foi reduzido, logo, o fluxo de massa entre as fases diminuiu, por isso, a quantidade transferida foi menor do que o padrão. Este comportamento se repetiu para os outros parâmetros que afetam o $k_L a$ (a densidade e a tensão superficial), mas em menor grau.

Este comportamento pode ser observado na FIGURA 29, que descreve a variação da concentração de O_2 e CO_2 na fase gasosa, ao longo da altura da coluna, na condição padrão (todos os parâmetros calculados pelas correlações) e na condição com viscosidade maior. Enquanto que, no comprimento de 3,5 m, a concentração do CO_2 está mais próxima de atingir o equilíbrio entre as fases, a concentração do O_2 ainda é determinada fortemente pela velocidade de transferência de massa, por isso, o efeito da viscosidade na concentração de O_2 está presente em toda a altura da coluna.



(a)



(b)

FIGURA 29 - CONCENTRAÇÃO DE (a) CO_2 E (b) O_2 NA FASE GASOSA, AO LONGO DA ALTURA DA COLUNA, PARA $\mu_L=1,02 \times 10^{-3}$ Pa s (PADRÃO) E PARA $\mu_L=1,17 \times 10^{-3}$ Pa s, COM pH INICIAL DE 8,0 E TEMPERATURA DE 20 °C

Nas condições testadas, variando a temperatura e a viscosidade, o $k_L a_{\text{O}_2}$ foi de 3 a 12% maior do que o $k_L a_{\text{CO}_2}$. No entanto, o tempo necessário para atingir o equilíbrio é menor para CO_2 em comparação ao O_2 pelos seguintes motivos: a solubilidade do CO_2 é maior em água do que a do O_2 , o que facilita a transferência de massa; as reações do CO_2 na água tendem a facilitar a difusão do CO_2 e a

quantidade de massa a ser transferida até atingir o equilíbrio é menor para o CO_2 , apesar de sua maior solubilidade e de seu consumo pelas reações.

Os gráficos também mostram, a partir da diferença da inclinação inicial das curvas, como o aumento da viscosidade e a redução do $k_L a$ consequente aumentaram o tempo necessário para atingir o equilíbrio, o que indica que o comprimento de coluna necessário deve ser maior, tanto para o CO_2 quanto para o O_2 . Em sistemas reais, a viscosidade não deve aumentar tanto quanto foi testado nesta análise, apesar disso, este resultado indica que, se o sistema for simulado com a viscosidade da água, ao invés da viscosidade do meio, o modelo vai superestimar a capacidade de remoção do O_2 , entre 16% e 23%, dependendo da altura da coluna.

Em pH inicial de 6,0 e 8,0, o maior declínio do pH ocorre no início da coluna e, a partir de 1,5 m, o pH varia pouco, pois a quantidade de CO_2 sendo absorvida é pequena (FIGURA 30). Portanto, o pH do meio, assim como a concentração de CO_2 e O_2 , foi mais influenciado pelo aumento de viscosidade do meio no início da coluna do que no topo (FIGURA 31). A pequena variação de pH com altura que ocorre no topo da coluna é devido à baixa transferência de massa de CO_2 para a fase líquida e não deve ser confundido com ação tamponante do meio, pois nenhum pK_a do sistema é próximo a 5,0.

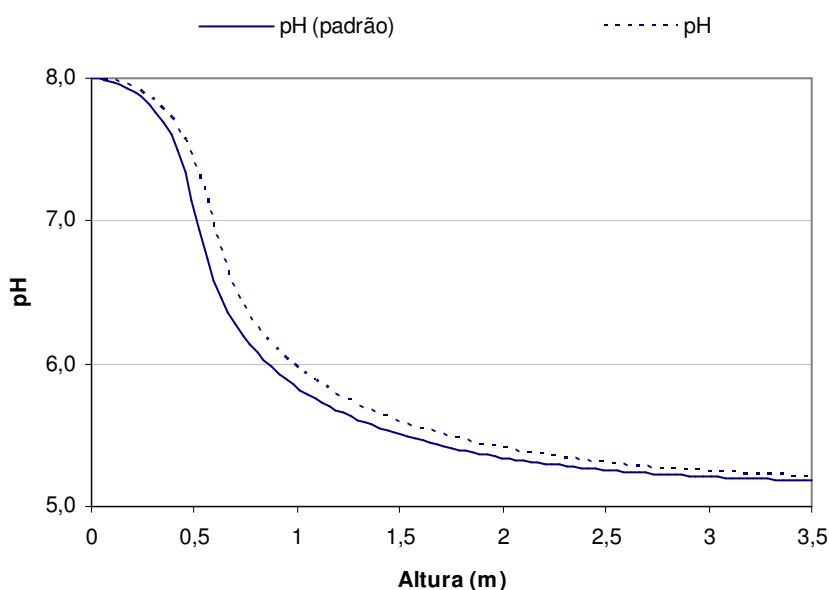


FIGURA 30 - PERFIL DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E NA CONDIÇÃO COM VISCOSIDADE MAIOR, COM pH INICIAL DE 8,0 E TEMPERATURA DE 20 °C

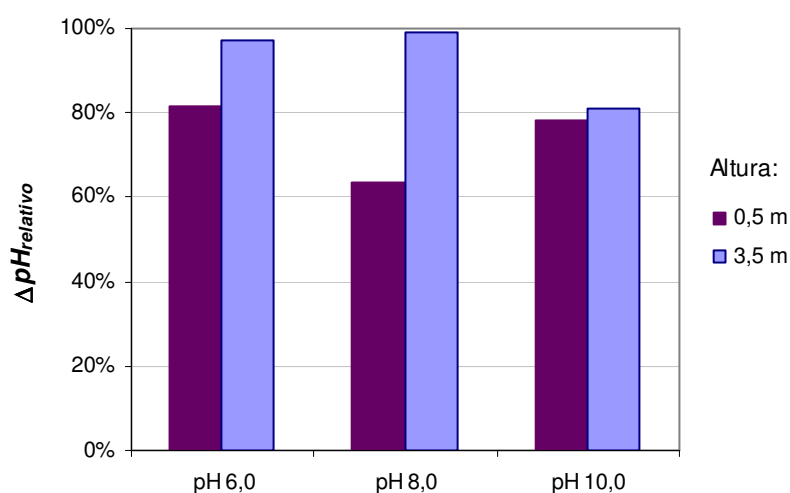


FIGURA 31 - EFEITO DO AUMENTO DA VISCOSIDADE EM 15% SOBRE O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11), A 20 °C

No início da coluna em pH inicial 10,0, no entanto, a variação do pH é pequena, apesar da absorção de CO_2 ser maior do que nos outros valores de pH (FIGURA 32). Isso ocorre porque o sistema bicarbonato-carbonato forma um sistema tampão, então, o pH varia menos para a mesma quantidade de ácido (no caso, o CO_2) adicionada ao meio, em comparação ao meio sem tampão.

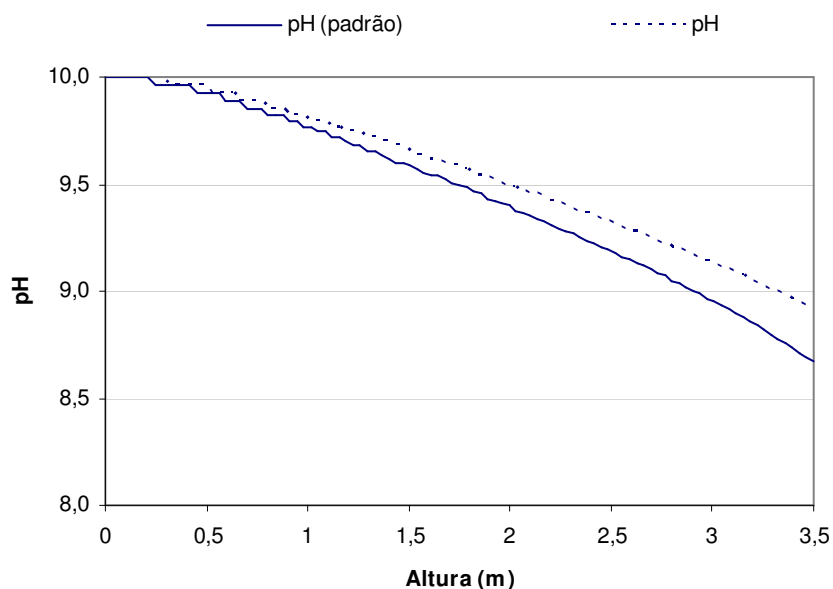


FIGURA 32 - PERFIL DO pH AO LONGO DA ALTURA DA COLUNA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E NA CONDIÇÃO COM VISCOSIDADE MAIOR, COM pH INICIAL DE 10,0 E TEMPERATURA DE 20 °C

Para o mesmo pH inicial, a viscosidade influencia o pH final apenas indiretamente, por meio da transferência de massa, pois, a quantidade de CO_2 dissolvida é alterada.

Apesar da quantidade de CO_2 absorvida na fase líquida variar com a mudança da viscosidade, a proporção de cada forma de carbono inorgânico em solução em relação à concentração total de carbono varia muito pouco, em todos os valores de pH testados. Esta variação pequena era esperada, pois a viscosidade não afeta as velocidades de reação. Mesmo a maior diferença em relação à simulação padrão, que foi observada em pH inicial 10,0, 20°C e a 3,5 m, a alteração foi pequena. Neste caso, a variação ocorre porque o aumento no pH na saída da coluna altera o equilíbrio químico e, assim, a proporção de cada componente (FIGURA 33).

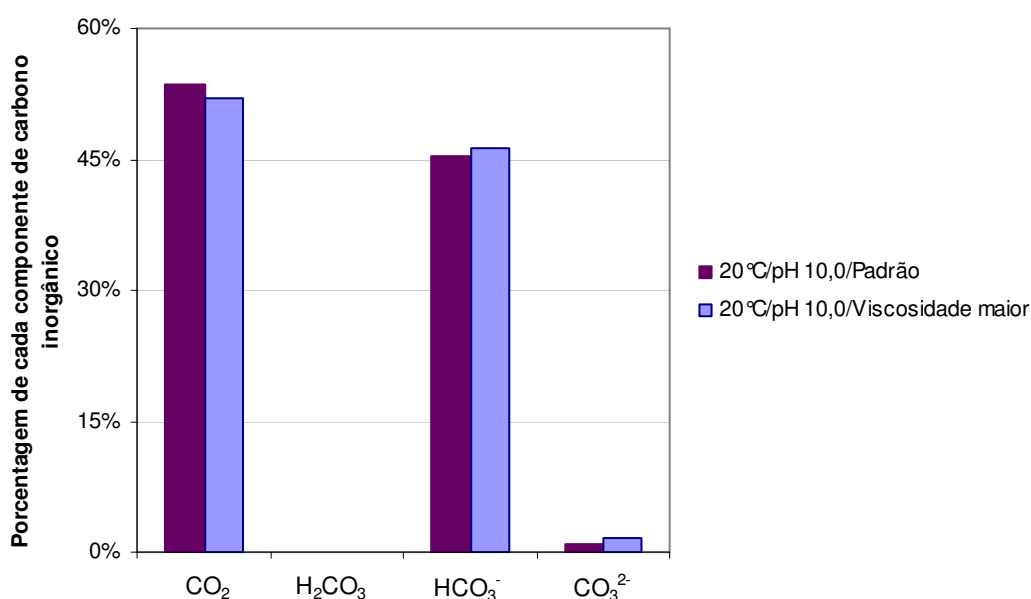


FIGURA 33 - PROPORÇÃO DE CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO NA FASE LÍQUIDA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E COM A VISCOSIDADE AUMENTADA (pH INICIAL 10,0, 20°C, 3,5 m)

6.2.1.4. Efeito da constante de Henry

O aumento de 30% nos valores das constantes de Henry diminui a concentração de gás dissolvido em equilíbrio, de modo a diminuir o fluxo do CO_2 (fase gasosa para fase líquida) e aumentar o fluxo de O_2 (fase gasosa para fase líquida) na interface (FIGURA 34).

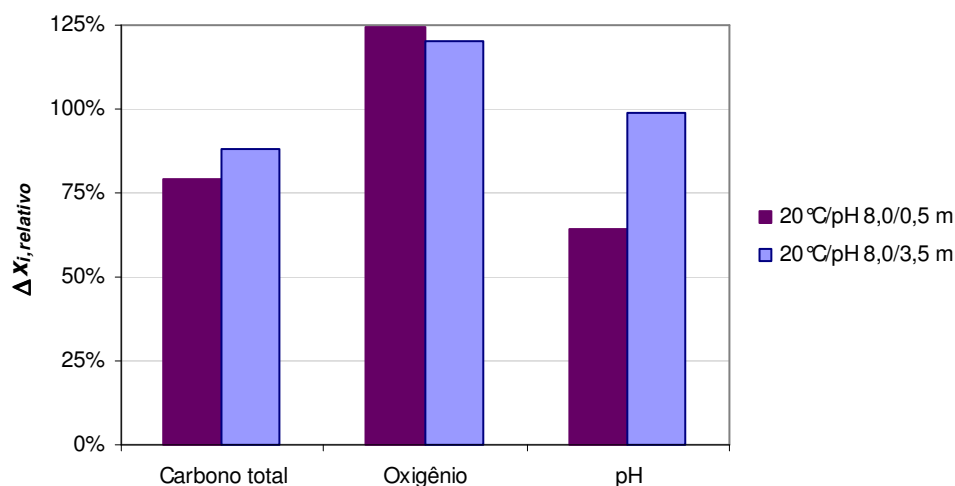


FIGURA 34 - EFEITO DO AUMENTO DAS CONSTANTES DE HENRY EM 30% SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO, O OXIGÊNIO DISSOLVIDO E O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

Para o CO_2 , que é transferido do gás para o líquido, o aumento da constante de Henry, ou seja, a diminuição da solubilidade do gás, diminui a força motriz da difusão. Por causa disso, o fluxo de massa da difusão de CO_2 é menor quando a constante de Henry é elevada, logo, a quantidade de CO_2 absorvida pelo meio é menor do que no padrão. O O_2 , por outro lado, é removido da fase líquida, logo, o aumento da constante de Henry resulta no aumento do fluxo de massa.

6.2.1.5. Efeito das constantes de reação

Os parâmetros descritos nas subseções anteriores influenciaram pouco as proporções de CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} em relação à concentração total de carbono inorgânico, afetando principalmente a transferência de massa, ao contrário

do que ocorre ao variar as constantes de reação. As correlações utilizadas para o cálculo das constantes de reação consideram o efeito da temperatura, mas o efeito da salinidade do meio é desprezado. Como, neste sistema, as reações estão fortemente interligadas, tal que cada reação altera o pH ao mesmo tempo que todas as constantes de velocidade são influenciadas pelo pH, optou-se por avaliar o efeito da salinidade sobre todas as constantes simultaneamente.

A presença da biomassa no meio não deve alterar as constantes de reação, exceto nos casos específicos em que é secretada a enzima anidrase carbônica. Este efeito não foi considerado no presente estudo, portanto, o grau de variação das constantes referentes às reações químicas foi determinado com base no efeito da salinidade. As constantes (k_1+k_3) apresentaram aumento de 14% à medida que a salinidade foi de 3,4‰ a 22,4‰, mas reduziram ao valor original à medida que a salinidade se aproximou de 37,1‰, sendo a salinidade do meio de cultivo com água do mar aproximadamente 35‰ (JOHNSON, 1982; LIDE, 2009). A correlação para estas constantes ajustada aos dados experimentais resultou no coeficiente nulo para o termo da salinidade, o que demonstra que a salinidade apresenta um efeito muito baixo sobre estas constantes (JOHNSON, 1982). Portanto, optou-se por não variar estas constantes.

Por outro lado, as constantes (k_{-1}/K_2+k_{-3}) diminuem 25% à medida que a salinidade varia de 3,4‰ a 37,1‰, e a constante k_4 , estimada através da equação (6.12),

$$\log k_{4,sal} = 3,77 + 0,26.I \quad (6.12)$$

aumenta 49% em força iônica correspondente à água do mar ($I=0,6$ M), em relação à água pura a 20 °C (JOHNSON, 1982; PINSENT, PEARSON e ROUGHTON, 1956). Com base nestas informações, foram definidos os graus de variação para cada constante a serem testados, que estão descritos no QUADRO 8.

CONSTANTE	GRAU DE VARIAÇÃO
k_{-1}/K_2+k_{-3}	75%
k_4	150%
pK_2	92%
pK_3	93%
pK_5	89%
pK_w	90%

QUADRO 8 - GRAUS DE VARIAÇÃO DAS CONSTANTES DAS REAÇÕES
AVALIADAS NA ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO

FONTE: A autora (2012)

O anti-logaritmo das constantes de equilíbrio pK_3 (utilizado no cálculo de K_4), pK_5 e pK_w foram variados na mesma proporção descrita na literatura para salinidade de 35‰ (MILLERO, 1979). Como não foram encontrados dados referentes a pK_2 , este foi variado segundo a média das demais constantes de equilíbrio. As porcentagens descritas no quadro referem-se aos valores em molalidade para pK_3 , pK_5 e pK_w , e molaridade para pK_2 .

Ao variar as constantes, simulando o efeito de meio salino, a transferência de massa foi pouco afetada na condição de pH inicial 6,0 e 8,0. Por outro lado, os efeitos foram significativos sobre o pH (FIGURA 35) e a proporção de CO_2 e HCO_3^- em relação à concentração total de carbono inorgânico (FIGURA 36).

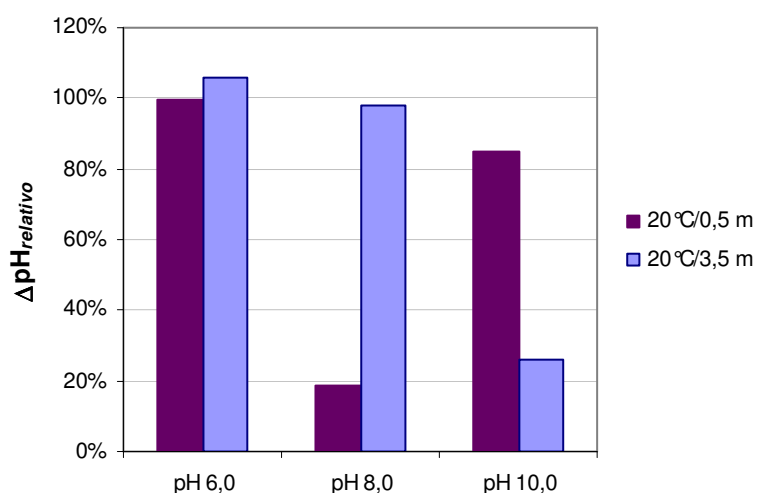


FIGURA 35 - EFEITO DA VARIAÇÃO DAS CONSTANTES DE REAÇÃO SOBRE O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

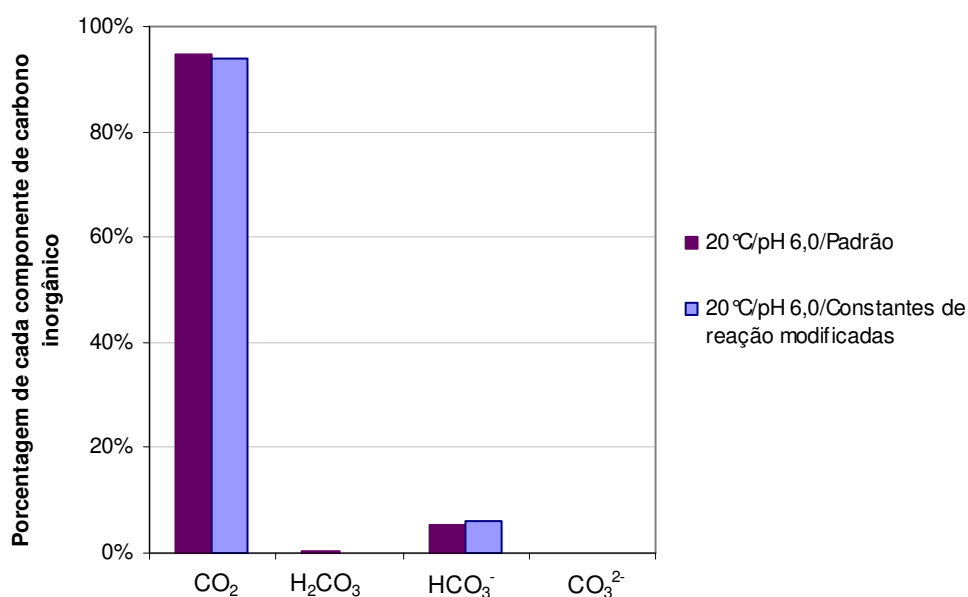


FIGURA 36 - PROPORÇÃO DE CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻ EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO NA FASE LÍQUIDA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E COM AS CONSTANTES DE REAÇÃO MODIFICADAS (pH INICIAL 6,0, 20 °C, 3,5 m)

Em pH inicial 6,0 e 8,0, as constantes modificadas (considerando a salinidade) resultam no pequeno aumento da velocidade de conversão do gás carbônico em bicarbonato, o que é natural uma vez que as constantes diretas das reações envolvidas nesta conversão foram mantidas constante, ao passo que as inversas foram reduzidas em 25%. Além da variação nas velocidades de reação, os equilíbrios químicos entre CO₂, H₂CO₃ e HCO₃⁻ também são alterados, favorecendo a formação de bicarbonato à medida que o CO₂ é solubilizado, uma vez que K_2 duplicou e K_3 aumentou quase 3 vezes. Apesar disso, o efeito sobre a concentração de CO₂ é pequeno, com variação menor do que 4% em relação à simulação padrão. Em consequência, o gradiente de difusão é pouco alterado, logo a velocidade de transferência de massa mantém-se praticamente constante.

O comportamento da concentração de bicarbonato no início da coluna na simulação com as constantes modificadas foi semelhante à simulação padrão, em pH inicial 6,0, porque a velocidade de reação do bicarbonato foi pouco alterada em comparação ao padrão (FIGURA 37). Porém, com as modificações das constantes de equilíbrio, a concentração de bicarbonato no final da coluna aumentou em 14% (em 20 °C). O pH no final da coluna também foi afetado pelas constantes de

equilíbrio, pois a cada mol de bicarbonato formado, 1 mol de próton é liberado, em pH inicial 6,0. Dessa maneira, o pH na simulação com as constantes modificadas foi menor do que na simulação padrão (FIGURA 37).

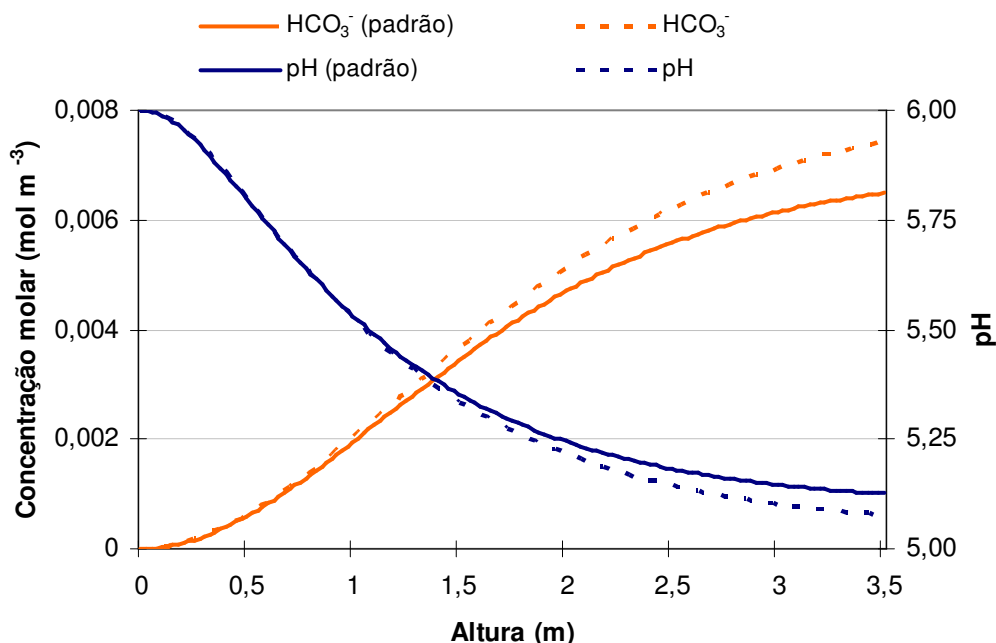


FIGURA 37 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE HCO_3^- E DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 6,0 E A 20 °C

Em pH 8,0 com as constantes de reação modificadas, a velocidade de formação de bicarbonato (R_{HCO_3}) aumenta significativamente, principalmente no início da coluna, como ilustra a FIGURA 38, tal que a concentração deste componente é mais do que o dobro da concentração na simulação padrão na altura de 0,5 m. A velocidade de formação (R_{HCO_3}) aumenta no início devido à queda da velocidade da reação inversa, correspondente à geração de CO_2 a partir de HCO_3^- . A velocidade da reação inversa diminui em relação à simulação padrão, porque a concentração de um de seus reagentes, o H^+ , é menor, como mostra os valores maiores de pH ao longo da coluna em comparação à simulação padrão (FIGURA 38).

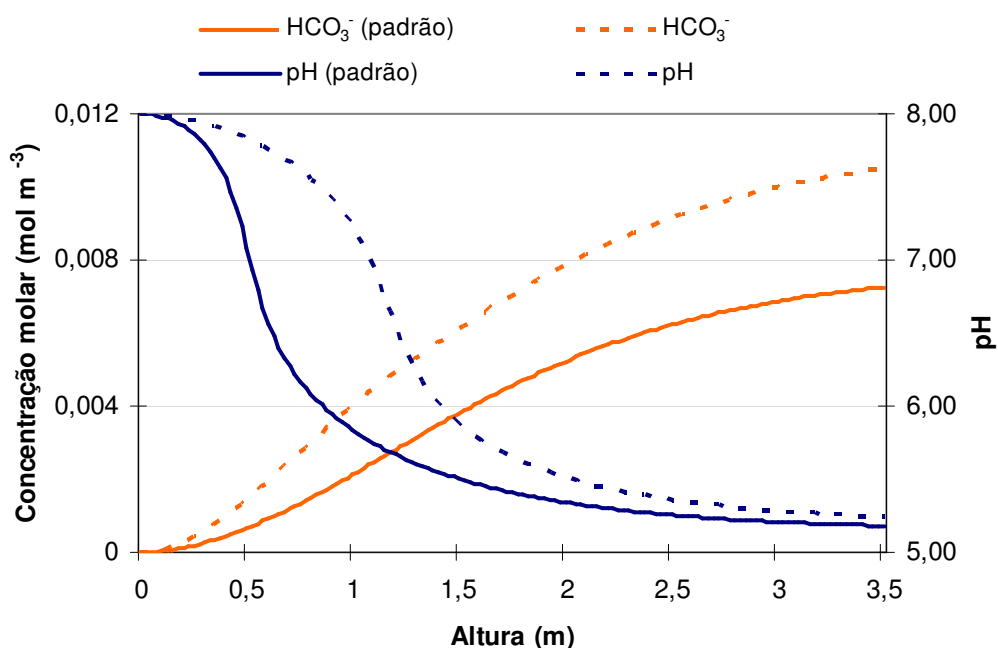


FIGURA 38 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE HCO_3^- E DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 8,0 E A 20 °C

Ao alterar as constantes de reação, o pH mantém-se próximo de 8,0 por um comprimento maior da coluna, em comparação à simulação padrão (FIGURA 38). Porém, acima de aproximadamente 1,0 m, os perfis de pH começam a convergir, com relativamente pouca diferença no pH acima de 2 m de altura

Em pH 6,0 e 8,0, apesar das variações nas concentrações finais das espécies de carbono inorgânico e no pH final, os perfis destas variáveis ao longo da coluna manteve-se semelhante ao padrão, ao contrário do que acontece em pH 10,0. Neste pH básico, os perfis de concentração das espécies de carbono inorgânico e de pH são fortemente alterados (FIGURA 39 e FIGURA 40) porque o efeito das modificações das constantes é grande para a reação 4, que predomina sobre as reações 1 e 3 nesta faixa de pH (ver seção 4.2). Considerando o efeito da salinidade do meio, a constante da reação direta entre CO_2 e OH^- (k_4) aumenta em 50%, enquanto que a constante inversa permanece praticamente constante, consequentemente, o consumo de CO_2 gerando bicarbonato e carbonato foi maior (FIGURA 39). Por causa disso, a concentração do CO_2 no meio é reduzida em 72%

a 0,5 m e em 95% a 3,5 m, em relação à simulação padrão. Nos outros valores de pH, esta reação não ocorre, devido à baixa concentração de OH^- .

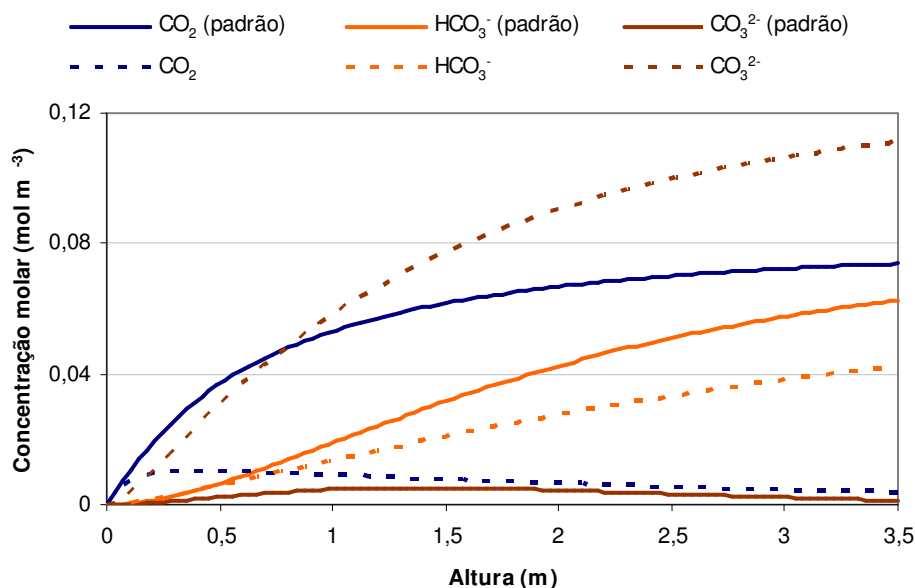


FIGURA 39 - PERFIL DA CONCENTRAÇÃO DE CO_2 , HCO_3^- E CO_3^{2-} AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 10,0 E A 20 °C

Com a mudança nos valores dos coeficientes, a concentração de CO_2 inicialmente acompanhou a curva padrão, pois a velocidade de transferência de massa predominava sobre a reação (FIGURA 39). A partir de aproximadamente 0,2 m, o consumo do CO_2 pelas reações igualou a velocidade de transferência de massa, mantendo a sua concentração constante até o declive em aproximadamente 0,5 m, devido ao equilíbrio químico, que favorece a formação de bicarbonato e carbonato ao invés do CO_2 . Por causa do consumo constante de CO_2 , o fluxo de massa entre as fases manteve-se elevado ao longo da coluna, de modo que a quantidade total de carbono inorgânico absorvida aumenta 14% em 3,5 m de coluna. Apesar da transferência de massa ser maior, a concentração de CO_2 dissolvido permanece baixa ao longo de todo o comprimento da coluna, o que indica que a absorção de CO_2 neste valor de pH não é limitada pelo gradiente na interface, mas é limitada pelo $k_L a$.

Apesar do elevado consumo de CO_2 , a concentração de bicarbonato foi menor do que o padrão, uma vez que a conversão do bicarbonato em carbonato foi ainda maior. O equilíbrio da reação de ionização do bicarbonato foi alterado através do aumento da constante K_5 , de modo que o pK_a (9,2) passou a ser menor do que pH inicial, por isso, a concentração de carbonato foi sempre maior do que a concentração de bicarbonato. Ao contrário, na situação padrão, o pK_a desta reação (10,4) era maior do que o pH, tal que, a concentração do bicarbonato predominava sobre a concentração do carbonato. Além disso, devido à queda do pH ao longo da coluna na simulação padrão (FIGURA 40), o carbonato produzido era novamente convertido em bicarbonato.

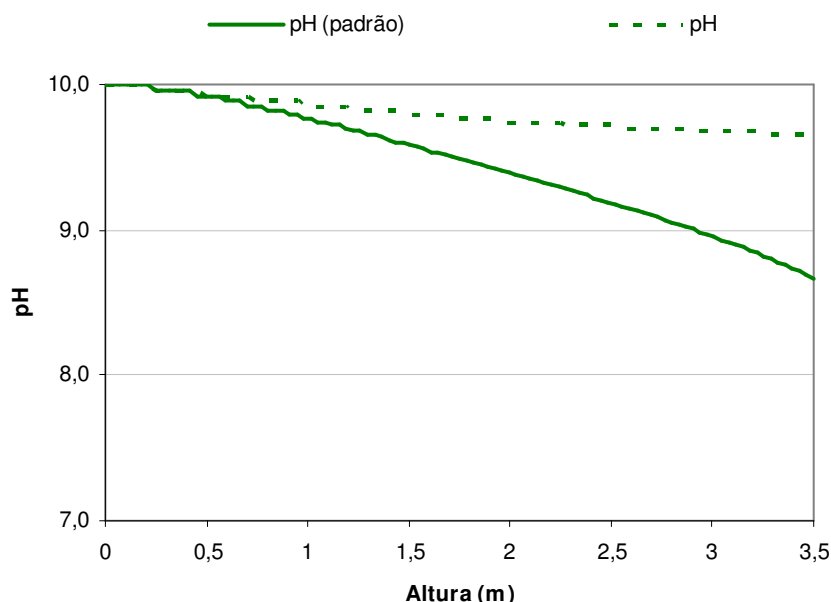


FIGURA 40 - PERFIL DO pH AO LONGO DA COLUNA, NA SIMULAÇÃO PADRÃO E NA SIMULAÇÃO COM CONSTANTES DE REAÇÃO AJUSTADAS À SALINIDADE, COM pH INICIAL DE 10,0 E TEMPERATURA DE 20°C

O efeito foi semelhante nas várias temperaturas simuladas.

Em pH 6,0 e 8,0 a soma das concentrações de CO_2 e HCO_3^- não é alterada significativamente com a mudança nos coeficientes de velocidade das reações. Portanto, para as microalgas que são capazes de absorver tanto CO_2 quanto HCO_3^- , na mesma velocidade, a velocidade de crescimento não deve ser muito alterada. Para as microalgas que absorvem apenas CO_2 , é necessário que o equilíbrio químico entre CO_2 e HCO_3^- seja continuamente re-estabelecido, para que não falte

substrato. Por outro lado, em pH 10,0, a modificação das constantes diminuiu significativamente as concentrações de CO_2 e HCO_3^- , que, por sua vez, deve diminuir a velocidade específica de crescimento (μ), para qualquer tipo de microalga.

6.2.1.6. Efeito global

A presença dos sais e da biomassa altera o fornecimento de CO_2 e a remoção de O_2 , ao modificar a solubilidade dos gases dissolvidos, a viscosidade do meio, as constantes de reação e, em menor grau, a densidade e a tensão superficial do meio. No sistema real, estas alterações ocorrem simultaneamente, por isso, foi realizada uma nova simulação a fim de avaliar o efeito global da composição do meio. A pior hipótese foi considerada, na qual o cultivo é conduzido em meio com salinidade igual à da água do mar e os componentes do meio com a biomassa aumentam a viscosidade em 15% e a constante de Henry em 30%, além de alterarem as constantes das reações segundo o QUADRO 8. A difusividade foi alterada proporcionalmente à viscosidade.

Ao considerar todos os parâmetros simultaneamente, o aumento da constante de Henry compensa o aumento da viscosidade no caso do O_2 , de modo que o $k_{La\text{O}_2}$ é pouco alterado. Portanto, a variação na quantidade de O_2 removida é pequena, de 5% em 0,5 m e de 1% em 3,5 m (FIGURA 41). Por outro lado, os efeitos se somaram na absorção do CO_2 , que foi reduzida em 38% e 19%, no fundo (0,5 m) e no topo da coluna (3,5 m), respectivamente (FIGURA 41). Este comportamento foi semelhante em todos os valores de pH e temperatura testados.

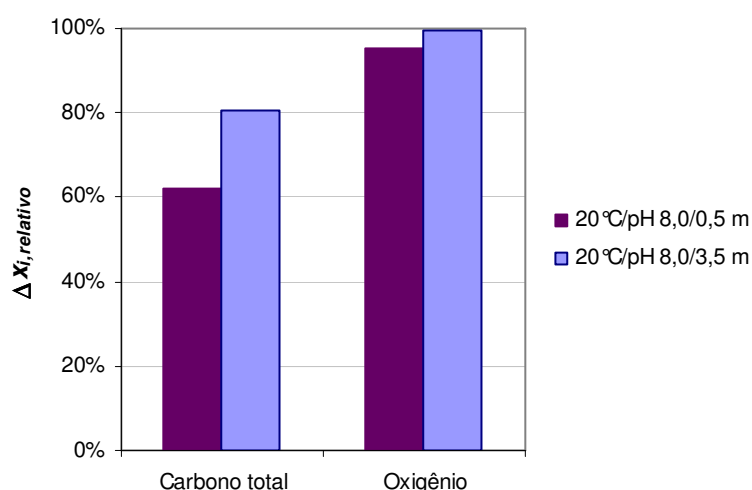


FIGURA 41 - EFEITO GLOBAL DE TODAS AS VARIÁVEIS SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO E O OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

Em pH 6,0 e 8,0, as proporções de CO_2 e HCO_3^- em relação à concentração de carbono total na fase líquida são pouco alteradas pelas modificações dos parâmetros (FIGURA 42 (a)). Por causa da alteração do equilíbrio químico, a proporção de CO_2 diminui apenas de 94,6% a 93,7% e a proporção de HCO_3^- aumenta de 5,2% a 6,2%, em pH 6,0. A alteração em pH 8,0 é maior: a proporção de CO_2 diminui de 94,0% a 90,7%, ao passo que a proporção de HCO_3^- aumenta de 5,8% a 9,2%.

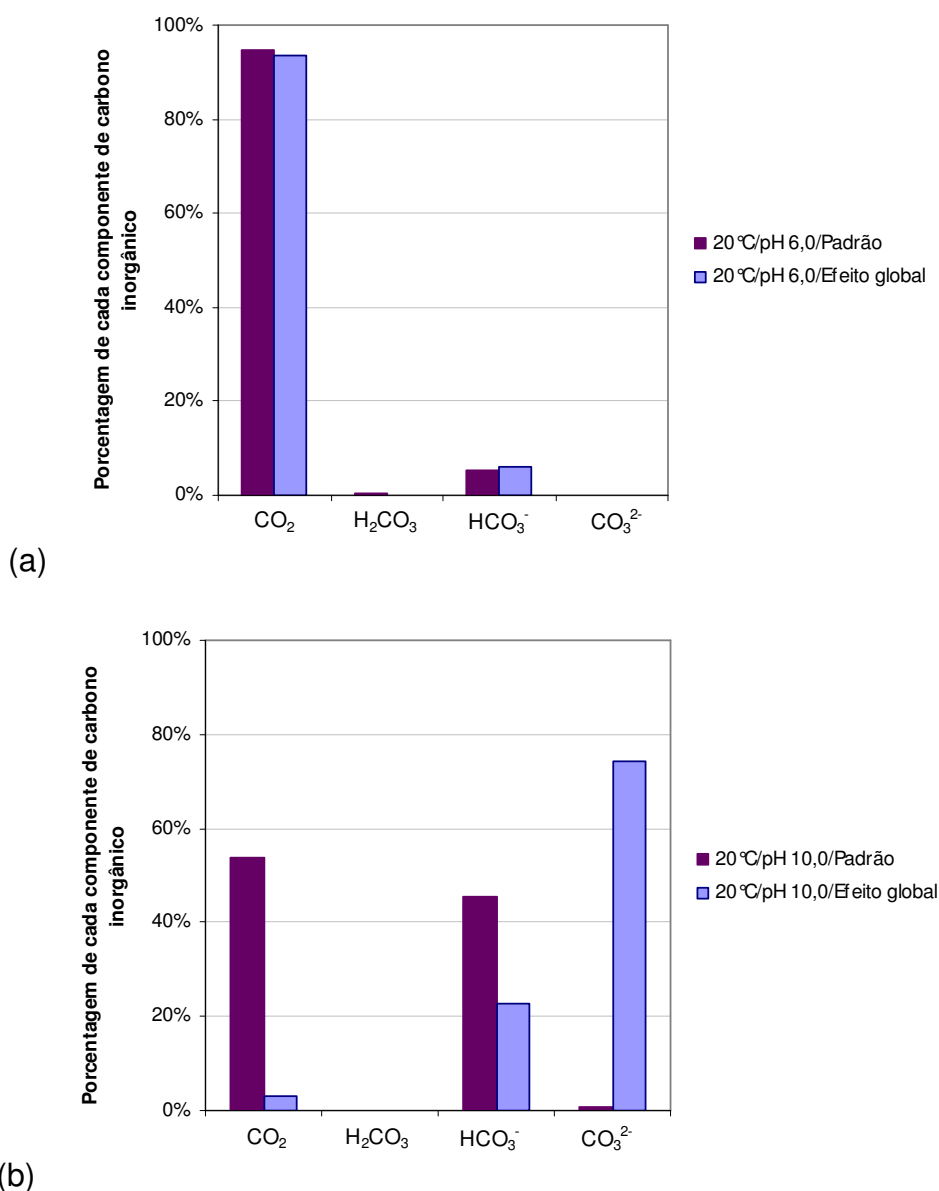


FIGURA 42 - PROPORÇÃO DE CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃²⁻ EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO TOTAL DE CARBONO INORGÂNICO NA FASE LÍQUIDA, NA CONDIÇÃO PADRÃO E COM TODAS AS VARIÁVEIS MODIFICADAS, EM pH INICIAL (a) 6,0 E (b) 10,0 (20 °C, 3,5 m)

Em pH 10,0, o comportamento é semelhante ao ocorrido quando apenas as constantes de reação foram alteradas: a concentração de CO₃²⁻ predomina sobre a concentração de HCO₃⁻, que, por sua vez, predomina sobre a concentração de CO₂ (FIGURA 42 (b)).

A injeção de CO₂ também tem a função de reduzir o pH do meio, quando necessário. No entanto, devido à menor absorção deste gás a 0,5 m com todas as variáveis modificadas, a redução do pH é apenas de 11% a 66% da redução

observada na simulação padrão (FIGURA 43), o que indica que o controle do pH pode ser prejudicado em colunas de comprimento curto. Para colunas de 3,5 m, a redução do pH observada é menor do que o valor da simulação padrão apenas em pH inicial 10,0 (FIGURA 43). Nestas condições em que o controle do pH é prejudicado, a adição de CO₂ deve ser maior para obter a mesma redução de pH, seja pelo aumento da vazão de gás ou pelo aumento da fração molar de CO₂ no gás na entrada da coluna.

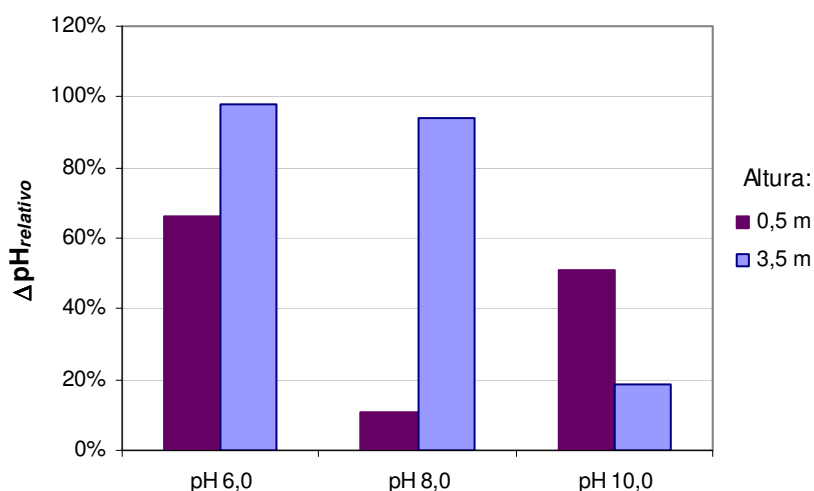


FIGURA 43 - EFEITO GLOBAL SOBRE O pH, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

Ao considerar o efeito da salinidade do meio e da presença da biomassa, observou-se uma redução significativa na quantidade de CO₂ absorvido na coluna (FIGURA 41). Portanto, recomenda-se que o dimensionamento da coluna de gaseificação para cultivo de microalgas marinhas seja feito com a incorporação de modificações que descrevem os efeitos da salinidade e da biomassa sobre a viscosidade, as difusividades, as constantes de Henry e as constantes de reação. Estes efeitos podem ser incorporados conforme o QUADRO 9.

Caso a origem da microalga seja de água doce, a concentração de sais no meio deve ser baixa, logo, apenas a presença de biomassa deve afetar o comportamento do sistema. Supõe-se que o efeito mais significativo da biomassa seja limitado a um aumento na viscosidade (com consequente diminuição das difusividades), portanto, recomenda-se apenas o aumento da viscosidade em 10% para a realização do dimensionamento da coluna. Se possível, a viscosidade do

meio com biomassa deve ser medida em várias temperaturas, tanto para a microalga de água doce quanto para a marinha, para que os valores reais possam ser incorporados no modelo, ao invés de utilizar o aumento de 10% baseado nos dados de Grima *et al.* (1993).

PARÂMETRO	SUGESTÃO
Viscosidade	Aumentar no mínimo 10%
Difusividade	Manter a proporção com a viscosidade
Constante de Henry	Usar equação de Harned e Davis (1943) para o efeito da salinidade
Constantes de velocidade de reação	Usar equações de Johnson (1982) para o efeito da salinidade
Constantes de equilíbrio	Usar equações de Millero (1979) para o efeito da salinidade

QUADRO 9 - SUGESTÕES DE MODIFICAÇÕES DOS PARÂMETROS CALCULADOS NO MODELO PARA INCORPORAR O EFEITO DA SALINIDADE DO MEIO E DA PRESENÇA DE BIOMASSA

FONTE: A autora (2012)

6.2.2 *Holdup* e coeficiente volumétrico de transferência de massa

Apesar do *holdup* e do k_La também dependerem da composição do meio, eles não foram incluídos na seção anterior porque esta dependência é indireta, através da densidade, tensão superficial, viscosidade e difusividade, cujos efeitos já foram analisados. Porém, durante a validação das correlações para *holdup* e k_La , o erro relativo atingiu valores de 46% e 44%, respectivamente. Por isso, é importante avaliar o efeito que este erro causa sobre o resultado do modelo.

O erro médio calculado na validação foi de 23,4% para o *holdup* e 26,7% para o k_La , porém, optou-se por diminuir estes parâmetros a fim de estimar a resposta real do sistema em comparação ao simulado nos casos com maior erro. Para esta análise, também foi utilizada a equação (6.11), na qual a condição padrão é a mesma considerada anteriormente, ou seja, a simulação em que todos os parâmetros são calculados pelas correlações apresentadas no Capítulo 4.

Os erros das estimativas de *holdup* e k_La com as correlações usadas resultam em valores superiores aos reais. Por consequência, a troca gasosa é superestimada, sendo que o valor real pode ser até 50% menor do que o estimado,

por isso, optou-se por diminuir estes parâmetros em 50%. O efeito sobre o O_2 é mais pronunciado do que sobre o CO_2 , assim como ocorre quando a viscosidade é modificada, pois o CO_2 está mais próximo ao equilíbrio do que o O_2 (FIGURA 44). O comportamento como um todo foi semelhante ao observado na avaliação do efeito da viscosidade (seção 6.2.1.3), apenas mais pronunciado.

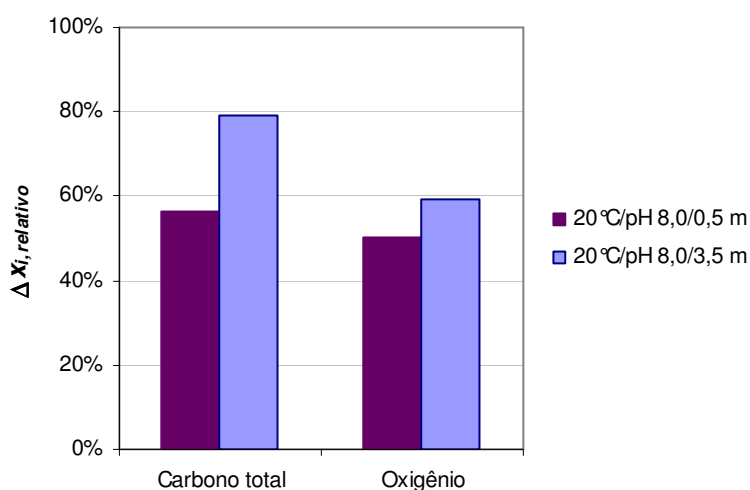


FIGURA 44 - EFEITO DO ERRO DA ESTIMATIVA DE *HOLDUP* SOBRE O CARBONO TOTAL DISSOLVIDO E O OXIGÊNIO DISSOLVIDO, CALCULADO PELA EQUAÇÃO (6.11)

O efeito dos erros das estimativas de *holdup* e, consequentemente, sobre o k_La também deve ser considerado no dimensionamento da coluna, assim como o efeito da composição do meio. No entanto, não é aconselhável diminuir os valores do *holdup* e do k_La usados no modelo em 50% e, ao mesmo tempo, incorporar as modificações do QUADRO 9. A validação das correlações de *holdup* e k_La foi feita usando a viscosidade e a difusividade da água, ao invés de incorporar a salinidade do meio e a presença da biomassa, que são responsáveis pela redução de até 24% no k_La , como foi observado na seção 6.2.1.3. Portanto, é possível que parte do erro das estimativas de *holdup* e k_La seja causada pelo efeito do meio nos valores experimentais. Por causa disso, além das modificações apresentadas na seção 6.2.1.6, sugere-se que o *holdup* do gás calculado seja reduzido em 20% no dimensionamento de uma coluna de gaseificação.

6.3 SIMULAÇÃO DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DO NPDEAS

A coluna de gaseificação do fotobiorreator do NPDEAS (Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável) foi projetada sem uma verificação teórica ou experimental de sua capacidade de transferência de massa gás-líquido. O modelo de balanço de massa foi desenvolvido neste projeto com o objetivo de averiguar esta capacidade. Para tal, o sistema foi simulado utilizando os dados de entrada descritos na TABELA 14.

TABELA 14 - PARÂMETROS DE PROCESSO E DIMENSÕES DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DO NPDEAS UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO DO SISTEMA

PARÂMETRO	VALOR
Altitude (km)	0,945
Temperatura (°C)	21
Diâmetro (m)	0,11
Altura (m)	8,0
Fração molar de CO ₂ no ar de entrada	0,00039
Fração molar de O ₂ no ar de entrada	0,209476
Concentração de carbono inorgânico no líquido de entrada (mol m ⁻³)	0,0
Vazão molar da fase gasosa (mol s ⁻¹)	0,06
Vazão da fase líquida (m ³ s ⁻¹)	2,74×10 ⁻³

FONTE: A Autora (2012)

A pressão atmosférica foi calculada considerando 945 m de altitude, segundo dados da Prefeitura de Curitiba. A temperatura da cidade oscila significativamente durante o dia e ao longo do ano, por isso, optou-se por considerar a temperatura média da cidade no verão, que é 21 °C (CURITIBA, 2012).

Conforme a descrição da coluna feita no capítulo 2, seu diâmetro hidráulico é de 0,11 m e sua altura é de 8 m. O fotobiorreator atualmente é operado utilizando ar atmosférico como fonte de carbono, por isso, foi considerada a composição do ar na alimentação da fase gasosa do sistema, conforme a TABELA 8. Para a fase líquida, foi suposto que no compartimento de cultivo:

- a) todo o carbono inorgânico que é transferido para o líquido na coluna de gaseificação é consumido, de maneira que as concentrações das várias

espécies de carbono inorgânico dissolvido na entrada da coluna são iguais a zero;

- b) a concentração de O_2 no final do compartimento é igual à soma da concentração do O_2 restante no final da coluna de gaseificação e a concentração de O_2 gerado por fotossíntese no compartimento de cultivo, que segue a proporção de 1 mol de O_2 gerado por mol de CO_2 consumido; portanto a concentração de O_2 na entrada da coluna foi diferente em cada simulação, de acordo com a absorção de CO_2 (SOBCZUK *et al.*, 2000).

As vazões líquida e gasosa nunca foram medidas no FBR do NPDEAS. Portanto, para a vazão molar do gás, optou-se por utilizar uma vazão proporcional àquela empregada por Rubio *et al.* (1999) em relação ao diâmetro de escoamento. Para a fase líquida, foi utilizada a vazão líquida mínima necessária para que o regime nos tubos do fotobiorreator (14 tubos paralelos de diâmetro 0,05 m) seja turbulento ($Re = 5000$), a fim de evitar a sedimentação das células e promover a movimentação das células entre regiões mais claras e mais escuras (PERRY, 1989). Para tal, foi utilizada a equação (6.13):

$$Q_L = 14 \left(\frac{5000 \mu_L}{\rho_L} \frac{\pi D_{compartimento}}{4} \right) \quad (6.13)$$

na qual $D_{compartimento}$ é o diâmetro do compartimento de cultivo (m).

Ao final da simulação, foi determinada a eficiência de absorção do CO_2 fornecido, que representa a quantidade de CO_2 absorvida pelo meio por volume de coluna de gaseificação por intervalo de tempo. Esta eficiência foi calculada em função do aumento da concentração total de carbono inorgânico no meio, independente do grau de ionização, dividido pelo tempo de retenção do meio na coluna. Portanto, como não há carbono na alimentação, a eficiência de absorção foi calculada através da equação (6.14):

$$E_{CO_2} = 3600 \cdot \frac{U_L}{h} \cdot MM_{CO_2} (C_{CO_2} + C_{H_2CO_3} + C_{HCO_3} + C_{CO_3}) \quad (6.14)$$

na qual E_{CO_2} é a eficiência de absorção do CO_2 na coluna de gaseificação ($kg \cdot m^{-3} \cdot h^{-1}$).

Também foi determinada a perda de CO_2 para a atmosfera (P_{CO_2}) pela equação (6.15), considerando que, apesar das trocas gasosas, a vazão molar da fase gasosa é constante:

$$P_{CO_2} = \frac{y_{CO_2,saída}}{y_{CO_2,entrada}} \quad (6.15)$$

A fim de compreender como as trocas gasosas na coluna são influenciadas pelos parâmetros de processo, o efeito dos seguintes parâmetros foi avaliado sobre a eficiência de absorção do CO_2 e o perfil de concentrações na coluna: pH, temperatura, velocidade superficial da fase líquida e velocidade superficial da fase gasosa. O sistema foi simulado considerando que o meio na entrada da coluna é composto somente por água.

Ao utilizar ar atmosférico no cultivo, a geração de O_2 pela microalga seria baixa, por causa da baixa concentração de CO_2 . Portanto, a concentração de O_2 dissolvido dificilmente atinge níveis de concentração que possam inibir o crescimento, de modo que a remoção deste gás é sempre suficiente. Por outro lado, ao utilizar ar enriquecido, as concentrações inibitórias são facilmente atingidas, portanto, a remoção do gás é fundamental. Por estes motivos, os resultados referentes ao O_2 serão apresentados apenas na seção referente ao uso de ar enriquecido.

6.3.1 Efeito do pH

A seção anterior mostrou como o pH inicial da coluna altera a proporção de $CO_2/H_2CO_3/HCO_3^-/CO_3^{2-}$ no final da coluna e pode influenciar na transferência de massa. Nesta seção, este efeito é estudado em mais detalhe, considerando a condição padrão descrita na TABELA 14.

O pH dos cultivos realizados no fotobiorreator do NPDEAS inicia-se em aproximadamente 7,5, mas, se o fornecimento de CO_2 não for suficiente, o pH pode chegar a 10,5. O comportamento do sistema varia dentro desta faixa de pH, como foi mostrado na seção anterior, por isso, foram testados estes dois valores e um valor intermediário (9,0).

No pH de entrada menor, 7,5, apenas as concentrações de CO_2 e bicarbonato são significativas na fase líquida. No início da coluna, a velocidade de consumo de CO_2 ainda é baixa, porque a concentração do reagente é pequena, enquanto a velocidade de transferência de massa entre as fases é alta, por causa do

elevado gradiente de concentração entre as fases. Devido a essa diferença de velocidades, ocorre rápido aumento da concentração do CO_2 , que não é acompanhado pela concentração de bicarbonato (FIGURA 45).

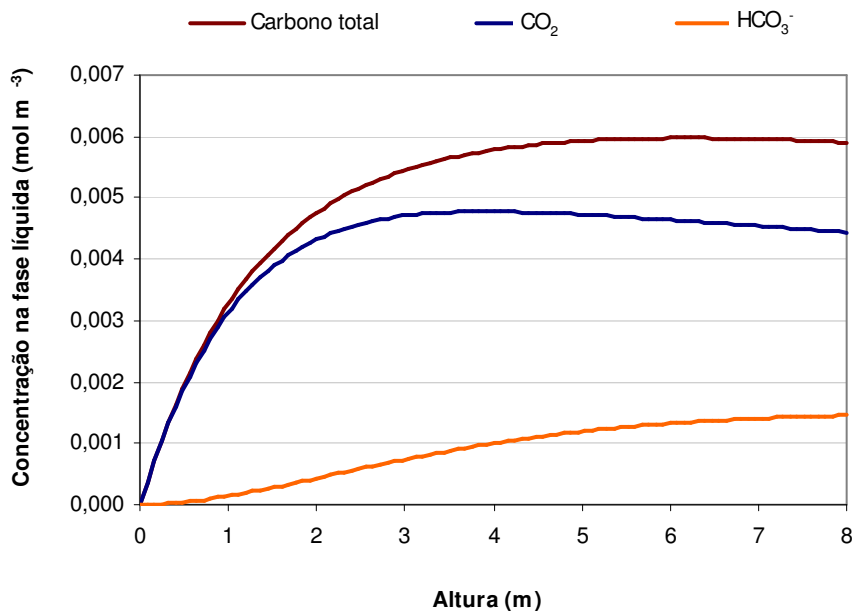


FIGURA 45 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA EM pH INICIAL 7,5 (21 °C)

Enquanto a velocidade de transferência de massa de CO_2 diminui ao longo da coluna, devido à redução do gradiente entre as fases, a velocidade de consumo de CO_2 para formação de HCO_3^- aumenta, devido ao aumento na concentração do reagente, CO_2 dissolvido (FIGURA 45). Dessa maneira, a partir da metade da coluna, ocorre o declínio da concentração de CO_2 dissolvido. O aumento contínuo da concentração do carbono inorgânico total até a altura de 6 m comprova que não há transferência de massa no sentido líquido-gás e que o declínio da concentração de CO_2 é consequência apenas das reações.

A pressão é reduzida ao longo da coluna, o que reduz a concentração que a fase líquida teria se estivesse em equilíbrio com a fase gasosa, mesmo que não houvesse transferência de massa na interface. Por causa disso, a partir de 6 m de coluna, a concentração de equilíbrio de CO_2 na fase gasosa é menor do que na fase líquida, logo, ocorre a transferência de massa de CO_2 da fase líquida para a gasosa e a concentração de carbono inorgânico total no meio diminui (FIGURA 46). Entretanto, este efeito é relativamente pequeno.

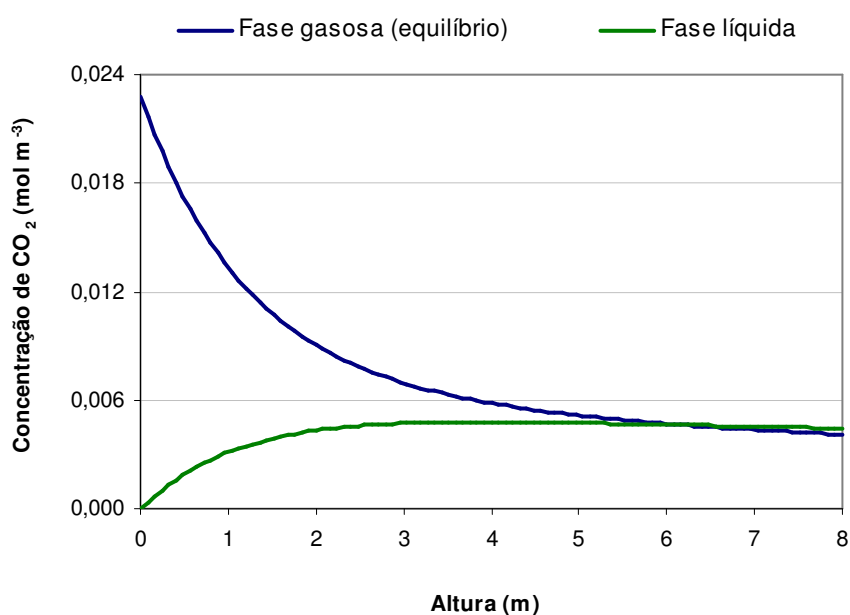


FIGURA 46 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NA FASE LÍQUIDA E CONCENTRAÇÃO CORRESPONDENTE AO EQUILÍBRIO COM A FASE GASOSA EM pH INICIAL 7,5 (21 °C)

A velocidade de declínio do pH acompanhou a velocidade de formação de bicarbonato, indicando que não houve atuação de tampão (sistema bicarbonato/ácido carbônico, por exemplo) nesta faixa de pH (FIGURA 47).

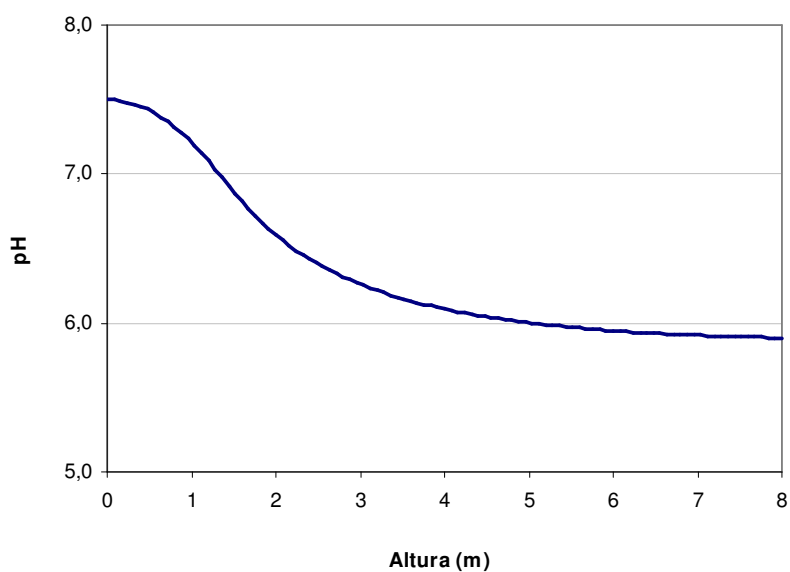


FIGURA 47 - PERFIL DE pH DO MEIO COM pH INICIAL 7,5 (21 °C)

Na simulação com pH inicial de 9,0, o comportamento do CO_2 e do bicarbonato permaneceu o mesmo: a transferência gás-líquido predominou no início da coluna, provocando o acúmulo de CO_2 dissolvido, que foi posteriormente convertido em HCO_3^- (FIGURA 48). A velocidade de reação global foi maior, porque o pH elevado promoveu a reação entre CO_2 e OH^- , que gera bicarbonato. Além disso, neste pH, o equilíbrio favorece o bicarbonato, por isso, sua concentração foi maior ao final da coluna.

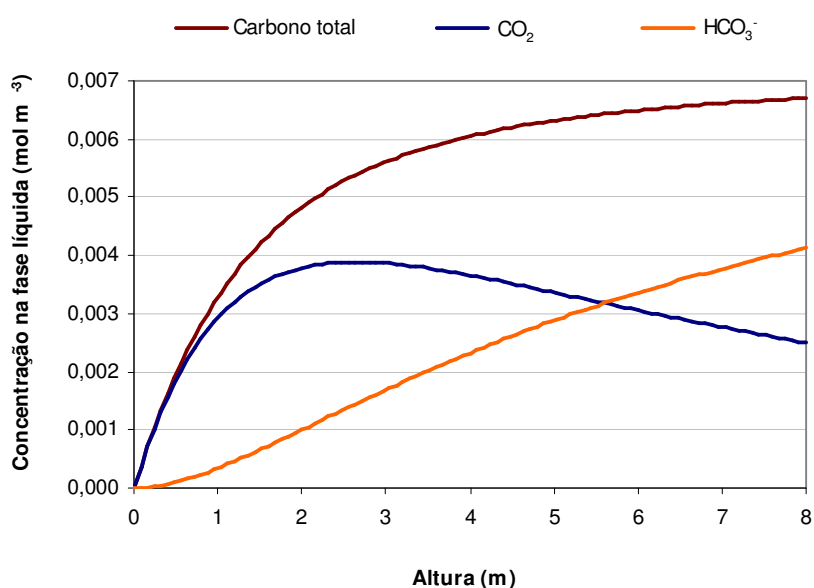


FIGURA 48 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA EM pH INICIAL 9,0 (21 °C)

Neste caso, o consumo de CO_2 aumentou o tempo necessário para atingir o equilíbrio entre as fases (FIGURA 49), de modo que não houve fluxo de CO_2 da fase líquida para a gasosa. As reações também resultaram na redução do pH de 9,0 para 8,6.

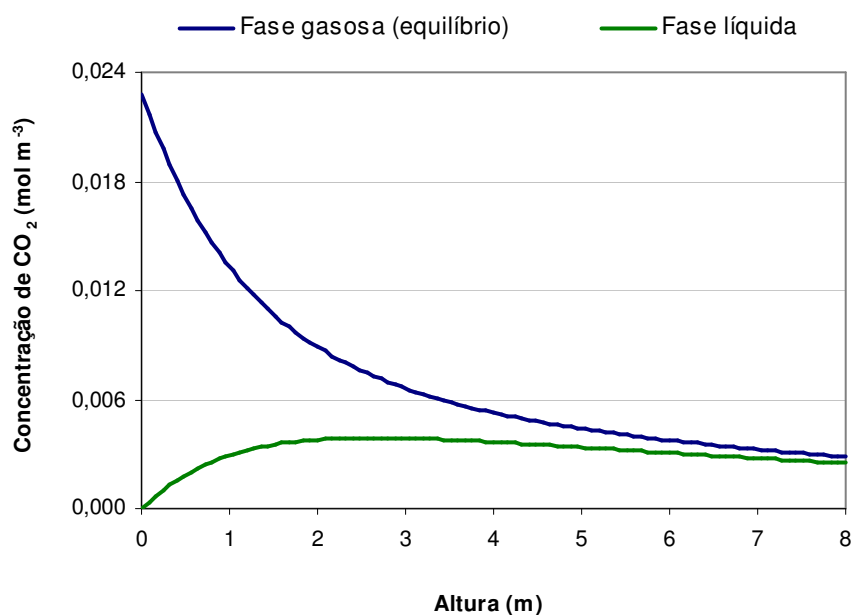


FIGURA 49 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NA FASE LÍQUIDA E CONCENTRAÇÃO CORRESPONDENTE AO EQUILÍBRIO COM A FASE GASOSA EM pH INICIAL 9,0 (21 °C)

Em pH 10,5, a concentração de CO_2 dissolvido foi significante apenas no início da coluna, onde as velocidades das reações que consomem CO_2 eram pequenas (FIGURA 50). Porém, estas velocidades aumentaram rapidamente, atingindo valores maiores que a velocidade de transferência de massa.

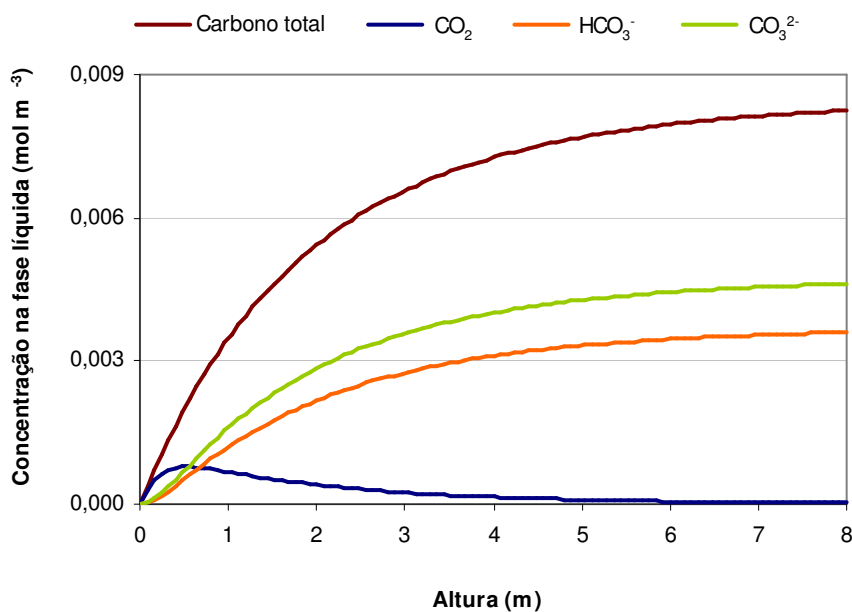


FIGURA 50 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 , HCO_3^- E CO_3^{2-} NA FASE LÍQUIDA EM pH INICIAL 10,5 (21 °C)

A reação direta entre o ânion OH^- e o CO_2 foi a principal responsável pela rápida geração de bicarbonato e, conseqüentemente, carbonato. Devido ao pH elevado, a velocidade desta reação é 59 vezes maior do que as reações entre CO_2 e H_2O somadas (FIGURA 15). O pH também favorece o equilíbrio no sentido do carbonato, que é atingido rapidamente, por isso, sua concentração é maior do que a do bicarbonato.

O pH não foi alterado na simulação em pH inicial 10,5, devido ao sistema tampão formado pelo sistema bicarbonato-carbonato, com pK_a 10,4, apesar das elevadas velocidades de reação. Será necessário reduzir o pH caso o crescimento biológico resulte no aumento do pH até 10,5 e este valor não seja indicado para obter a maior velocidade de crescimento, porém, a injeção de ar atmosférico não seria suficiente. Pode ser necessário adicionar ácidos mais fortes (ácido fosfórico, por exemplo) ou utilizar ar enriquecido com CO_2 . O uso do ar enriquecido com CO_2 pode ser feito continuamente, substituindo o ar atmosférico, ou apenas quando for necessário ajustar o pH, se a frequência não for muito grande.

O consumo de CO_2 pelas reações químicas em solução aumentou a eficiência de absorção de CO_2 , de modo que a maior eficiência foi obtida em pH 10,5 ($0,047 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), seguido do pH 9,0 ($0,038 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$), e, por último, o pH 7,5 ($0,034 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$). Apesar do pH 10,5 apresentar melhor eficiência, a escolha de qualquer condição de cultivo no fotobiorreator deve considerar a velocidade de crescimento, além do fornecimento de carbono.

6.3.2 Efeito da temperatura

As temperaturas testadas foram: 13°C , a temperatura média de Curitiba no inverno; 21°C , a temperatura média no verão; e 29°C , valor escolhido para manter o intervalo de variação (CURITIBA, 2012). A vazão molar da fase gasosa foi mantida constante, enquanto a vazão volumétrica variou em função da temperatura, o que acarretou na variação da velocidade superficial. As simulações foram feitas em pH 7,5, pH 9,0 e pH 10,5.

Na simulação a 13°C , em comparação a 21°C , o $k_L a_{\text{CO}_2}$ e o $k_L a_{\text{O}_2}$ foram reduzidos em 36% devido, principalmente, ao aumento da viscosidade e à queda da

difusividade dos gases. A influência da redução do k_La é maior do que a influência do aumento da solubilidade, em 28%, por isso, a velocidade de transferência de massa no fundo da coluna foi menor a 13 °C do que a 21 °C, no pH inicial de 7,5, 9,0 e 10,5 (FIGURA 51).

Como mostra a FIGURA 51, a inclinação inicial da curva de CO_2 é maior a 29 °C do que a 21 °C, por causa do aumento do k_La . Ao longo da coluna, ocorre o consumo acelerado de CO_2 nas reações químicas e a mudança do equilíbrio químico das reações, favorecendo o aumento na concentração final de bicarbonato. À medida que o CO_2 é convertido em HCO_3^- , o gradiente na interface aumenta, resultando em maior transferência de massa gás-líquido. Por isso, a concentração total de carbono no meio também é maior em temperaturas maiores. A variação nesta concentração é suficiente para que a eficiência seja maior em temperaturas maiores.

O aumento na solubilidade a 13 °C resulta em maior concentração de CO_2 dissolvido no topo da coluna no pH inicial 7,5. No entanto, este efeito é pouco visível porque a fração molar de CO_2 no topo da coluna nas duas temperaturas é muito pequena, logo, a concentração correspondente ao equilíbrio com a fase gasosa é muito próxima.

A redução da temperatura também causou a redução das velocidades de reação e das constantes de equilíbrio, por estes motivos, a concentração de bicarbonato foi menor em 13 °C. Para um pH inicial de 7,5 o pH no topo da coluna, variou pouco, de 5,9 a 21 °C para 6,2 a 13 °C. Para os valores de pH inicial de 9,0 e 10,5, apesar do aumento da velocidade de conversão de CO_2 a bicarbonato e carbonato a 29 °C, o pH ainda apresentou pouca alteração, pois o efeito tamponante do sistema bicarbonato-carbonato é significativo neste intervalo.

Na simulação com temperatura de 29 °C, a redução da viscosidade e o aumento da difusividade de CO_2 resultaram no aumento de 45% no k_La , em comparação com a simulação a 21 °C. Por causa disso, mesmo com o incremento de 24% na constante de Henry, a velocidade de transferência gás-líquido é maior no início da coluna (FIGURA 51). A partir de aproximadamente metade da coluna, a concentração do CO_2 dissolvido diminui, devido à transferência de massa para a fase gasosa. As velocidades de reação também aumentaram a 29 °C, favorecendo a rápida formação de bicarbonato, logo, a queda do pH ocorreu mais próxima do início da coluna.

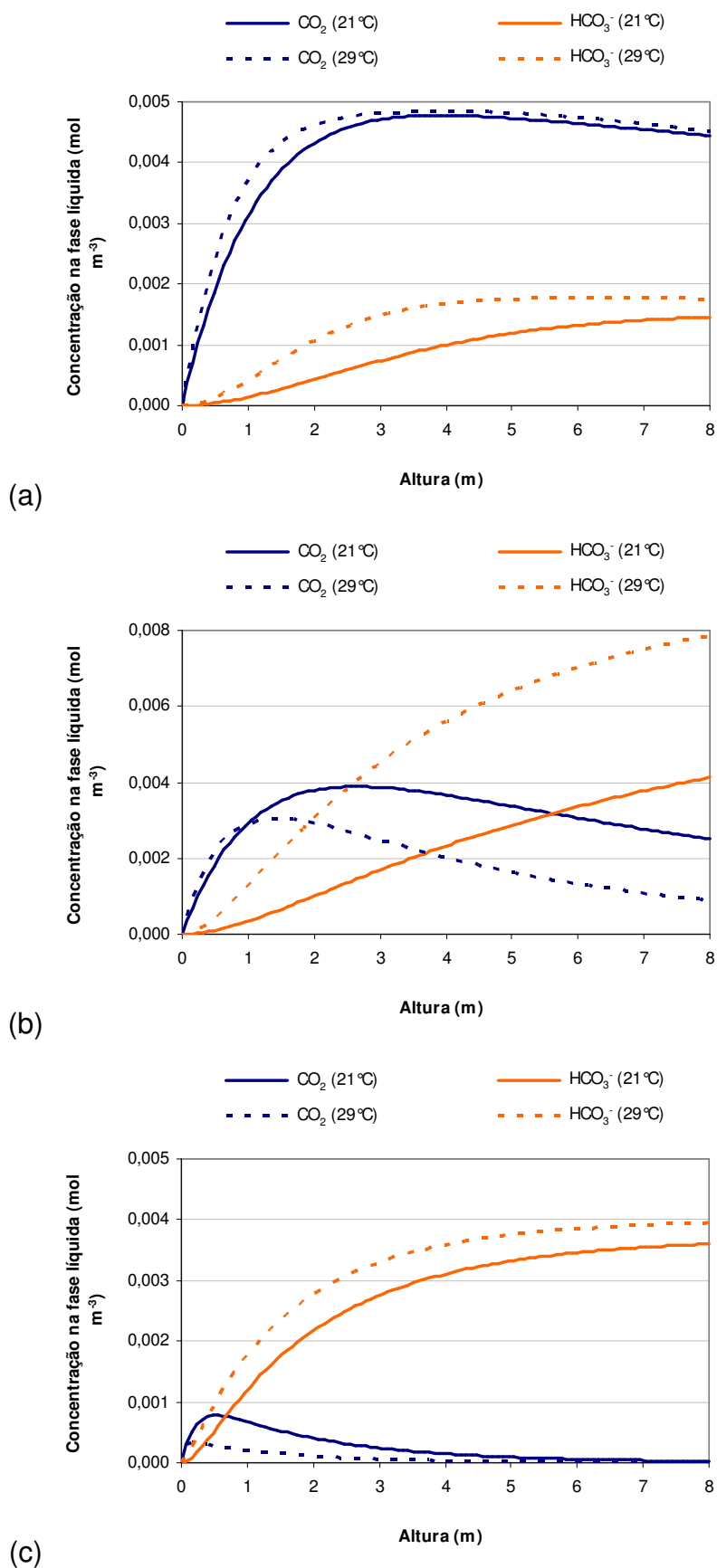


FIGURA 51 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA A 21 °C E 29°C, EM pH INICIAL (a) 7,5, (b) 9,0 E (c) 10,5

O aumento a temperatura apresenta dois efeitos sobre a eficiência de absorção de CO_2 : aumento da concentração do carbono inorgânico total na saída da coluna e aumento do tempo de residência da coluna. O aumento no tempo de residência ocorre porque foi mantido o critério da velocidade líquida mínima para regime turbulento no compartimento de cultivo, logo, a velocidade superficial da fase líquida diminui à medida que a temperatura é elevada, por causa do efeito da redução da viscosidade. Em pH 7,5, o efeito do incremento da concentração de carbono inorgânico é em menor grau do que o efeito do tempo de residência, portanto, a eficiência de absorção de carbono diminui com o aumento da temperatura, em média 9% em cada intervalo de temperatura (FIGURA 52). Por outro lado, em pH 9,0 e 10,5, o efeito do aumento da concentração total de carbono é maior, logo, a eficiência de absorção de carbono aumenta com a elevação da temperatura (FIGURA 52).

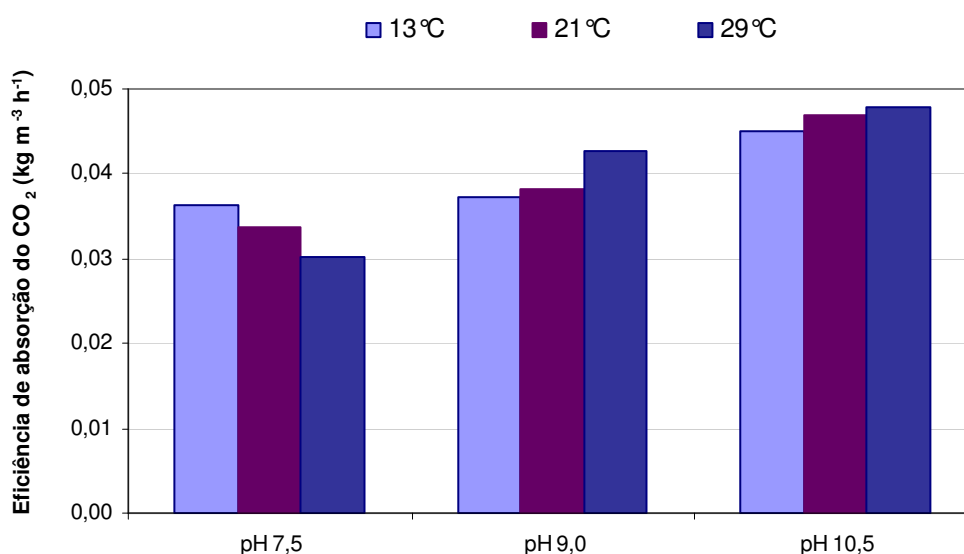


FIGURA 52 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E DO pH INICIAL

6.3.3 Efeito da velocidade superficial da fase líquida

A fim de avaliar o efeito da velocidade superficial da fase líquida sobre a eficiência de absorção de CO_2 do sistema, foi variada a velocidade calculada a 21 °C

($0,2881 \text{ m s}^{-1}$) em 20% para cima e para baixo. Devido à bomba mecânica instalada no FBR do NPDEAS, é possível variar a vazão gasosa e a vazão líquida independentemente, ao contrário dos FBRs com bomba pneumática.

A redução na velocidade da fase líquida resulta no aumento do *holdup* e do $k_L a$ em 4%, enquanto que a elevação da velocidade resulta na diminuição em 4% dos mesmos parâmetros. Portanto, a transferência de massa é reduzida ao aumentar a velocidade superficial da fase líquida. Os demais parâmetros não são influenciados.

Uma vez que o tempo de retenção na coluna é menor com a velocidade maior, as variações nas concentrações devido à transferência de massa e às reações também são menores. Por causa disso, as concentrações de CO_2 dissolvido, bicarbonato e carbonato no final da coluna diminuem à medida que a velocidade líquida aumenta, apesar dos coeficientes das velocidades de reação permanecerem inalteradas. A FIGURA 53 mostra este comportamento para pH 9,0, mas o mesmo comportamento foi observado em pH 7,5 e 10,5.

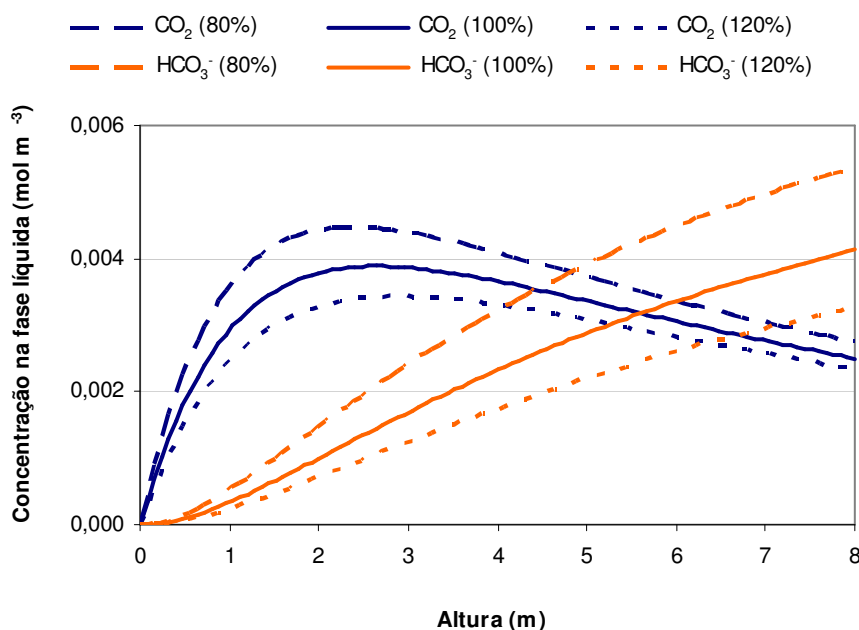


FIGURA 53 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA COM VARIAÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DA FASE LÍQUIDA (DE 80% A 120% DO VALOR PADRÃO), EM pH 9,0 E 21 °C

Em pH 7,5 e 9,0, o efeito da redução do tempo de residência sobre a eficiência de absorção do CO_2 é maior do que o efeito da redução da concentração

de carbono total no final da coluna, ambos associados ao aumento da velocidade superficial da fase líquida. Dessa maneira, a maior eficiência de absorção de CO_2 é alcançada em velocidades superiores, como mostra a FIGURA 54.

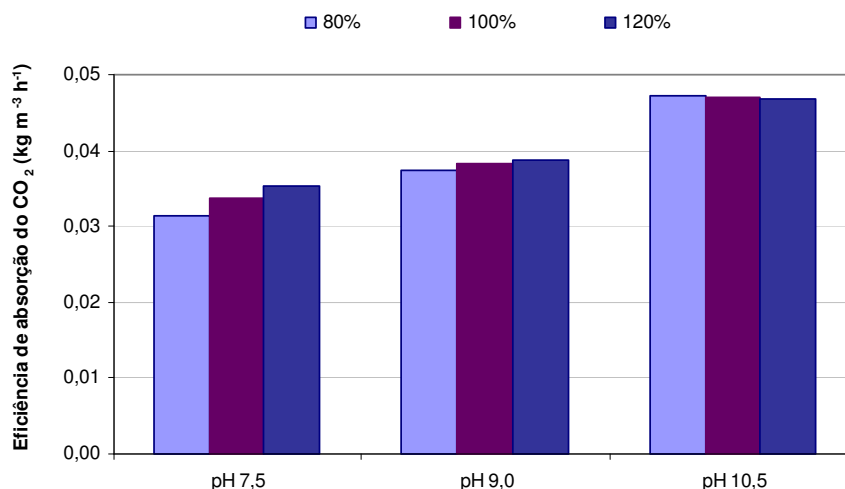


FIGURA 54 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL LÍQUIDA E DO pH INICIAL

Em pH 10,5, a eficiência é aproximadamente igual nas três condições. Esse comportamento é consequência das maiores velocidades de reação neste valor de pH, uma vez que o aumento da concentração de carbono total (principalmente bicarbonato e carbonato) com a redução da velocidade foi muito maior do que nos outros valores de pH. Deste modo, o aumento proporcional na concentração de carbono total é quase o mesmo que o aumento proporcional do tempo de residência.

A redução da velocidade superficial da fase líquida apresentou duas desvantagens. A primeira é a redução da eficiência de fornecimento de CO_2 em pH 7,5 e 9,0, e nenhum ganho significativo em pH 10,5. A segunda é a redução da turbulência nos tubos do compartimento de cultivo, sendo que o regime passa a ser transiente ao invés de turbulento, de modo que pode haver maior decantação das células e a frequência de circulação das células entre regiões claras e escuras é menor, o que pode diminuir a velocidade de crescimento.

6.3.4 Efeito da velocidade superficial da fase gasosa

A fim de verificar o efeito da velocidade superficial da fase gasosa sobre o desempenho do sistema, a vazão molar foi variada em 20%, acima e abaixo da condição padrão de $0,06 \text{ mol s}^{-1}$. Esta variação na vazão molar do gás levou a variação da velocidade superficial da fase gasosa na mesma proporção.

Ao aumentar a velocidade da fase gasosa, o *holdup* do gás e o $k_L a$ aumentaram 17%, enquanto diminuíram 18% com a redução da velocidade. Os demais parâmetros não variaram, mas esta diferença foi suficiente para alterar a transferência de massa gás-líquido na região da coluna próxima da entrada. Quanto maior a velocidade superficial da fase gasosa, maior a transferência de massa no início da coluna (FIGURA 55). Para os três valores de velocidade avaliados, o CO_2 não atinge o equilíbrio até o final da coluna, mas, o gradiente na interface é muito pequeno a partir da metade da coluna (FIGURA 49), como consequência da elevada transferência de massa no início. Por causa da redução do gradiente, a velocidade de transferência de massa é semelhante em todas as velocidades a partir da metade da coluna, mesmo com a diferença de $k_L a$.

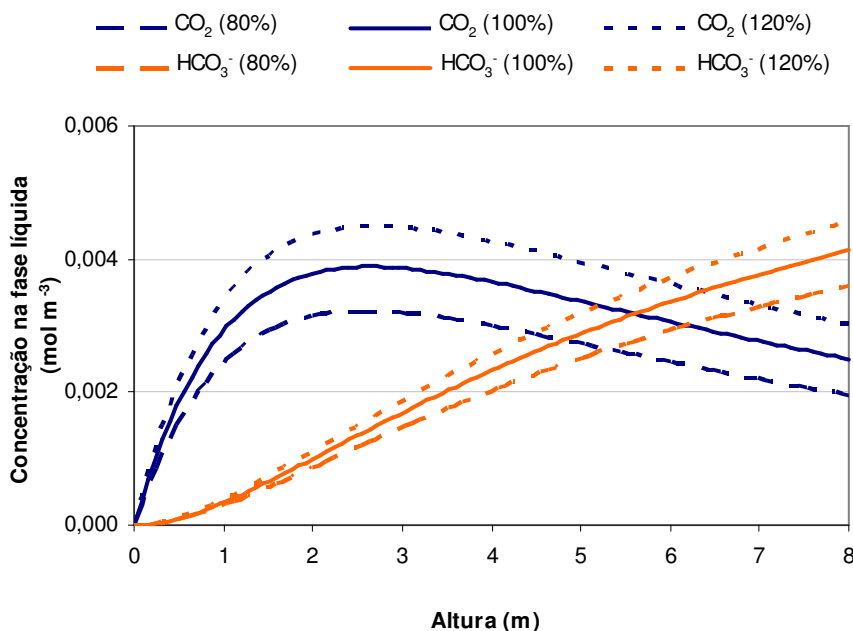


FIGURA 55 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 E HCO_3^- NA FASE LÍQUIDA COM VARIAÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL DA FASE GASOSA (DE 80% A 120% DO VALOR PADRÃO), EM pH 9,0 E 21 °C

A concentração de CO_2 dissolvido aumenta com o aumento da velocidade gasosa, pois uma quantidade maior de gás é fornecida com o aumento da vazão molar e do volume de gás no sistema (*holdup*). Por causa disso, as concentrações de bicarbonato e carbonato também aumentam, apesar das constantes de velocidade de reação não serem alteradas. Como o tempo de residência do meio na coluna não é alterado, a eficiência de fornecimento de CO_2 aumenta com a velocidade superficial da fase gasosa (FIGURA 56).

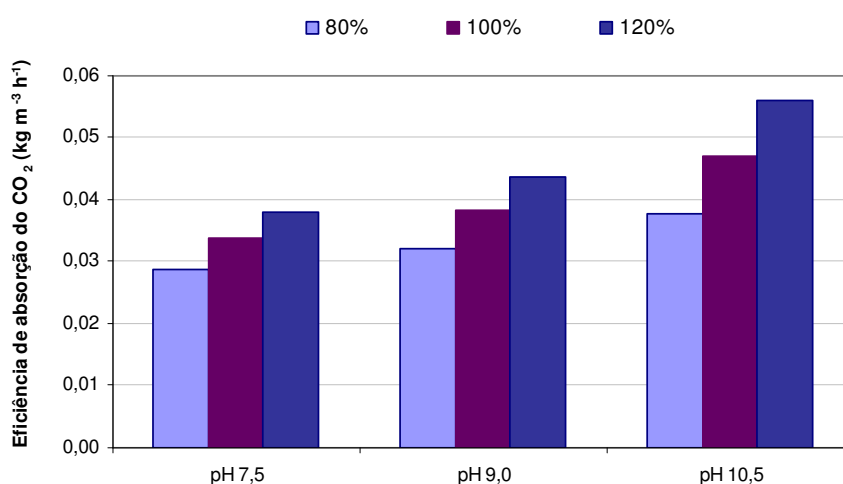


FIGURA 56 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL GASOSA E DO pH INICIAL

A velocidade superficial do gás pode ser aumentada a fim de melhorar a eficiência de absorção de CO_2 , porém, este aumento é limitado pelo gasto energético do fornecimento do ar, pela resistência da estrutura da coluna para suportar a pressão do fluido, e pelo regime de escoamento. À medida que o regime de escoamento de *slug* se aproxima do regime de *churn*, com o aumento do *holdup* do gás, a interface de troca gasosa por volume de gás diminui, o que resulta na queda da eficiência. É importante notar que o modelo matemático utilizado não considera a diminuição da transferência de massa na equação (2.32) do k_La . Por causa disso, recomenda-se que o *holdup* calculado pela equação de Schlegel *et al.* (2010) não ultrapasse o valor de 0,49, que foi o valor máximo usado na validação do k_La , com erro relativo de 18%.

6.3.5 Efeito da fração molar de CO₂ na entrada

A coluna de gaseificação pode ser alimentada com ar atmosférico puro ou enriquecido com CO₂. Ao enriquecer o ar atmosférico com 1,1% (v/v) de CO₂ puro, a eficiência de absorção de CO₂ aumenta em mais de 24 vezes (TABELA 15).

TABELA 15 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO₂ COM AR PURO E COM AR ENRIQUECIDO COM 1,1% (v/v) DE CO₂, A 21 °C

pH	AR PURO (kg m ⁻³ h ⁻¹)	AR ENRIQUECIDO (kg m ⁻³ h ⁻¹)
7,5	0,034	0,923
9,0	0,038	0,931
10,5	0,047	1,315

Em pH 7,5 e 9,0, a proporção de CO₂ dissolvido em relação ao bicarbonato foi maior com o ar enriquecido, pois o aumento da transferência de massa não é acompanhado por um aumento nas velocidades de reação (FIGURA 57). A formação de bicarbonato ocorre apenas no início da coluna, acompanhada da queda expressiva do pH, do modo que, a partir de 2 m, o pH é próximo de 5,0, como mostra a FIGURA 58. Por causa desta queda, que significa maior concentração de H⁺, o sistema CO₂/HCO₃⁻/H⁺ atinge o equilíbrio químico antes da metade da coluna e, por causa do pH baixo (próximo de 5,0), este equilíbrio é estabelecido com maior concentração de CO₂ dissolvido.

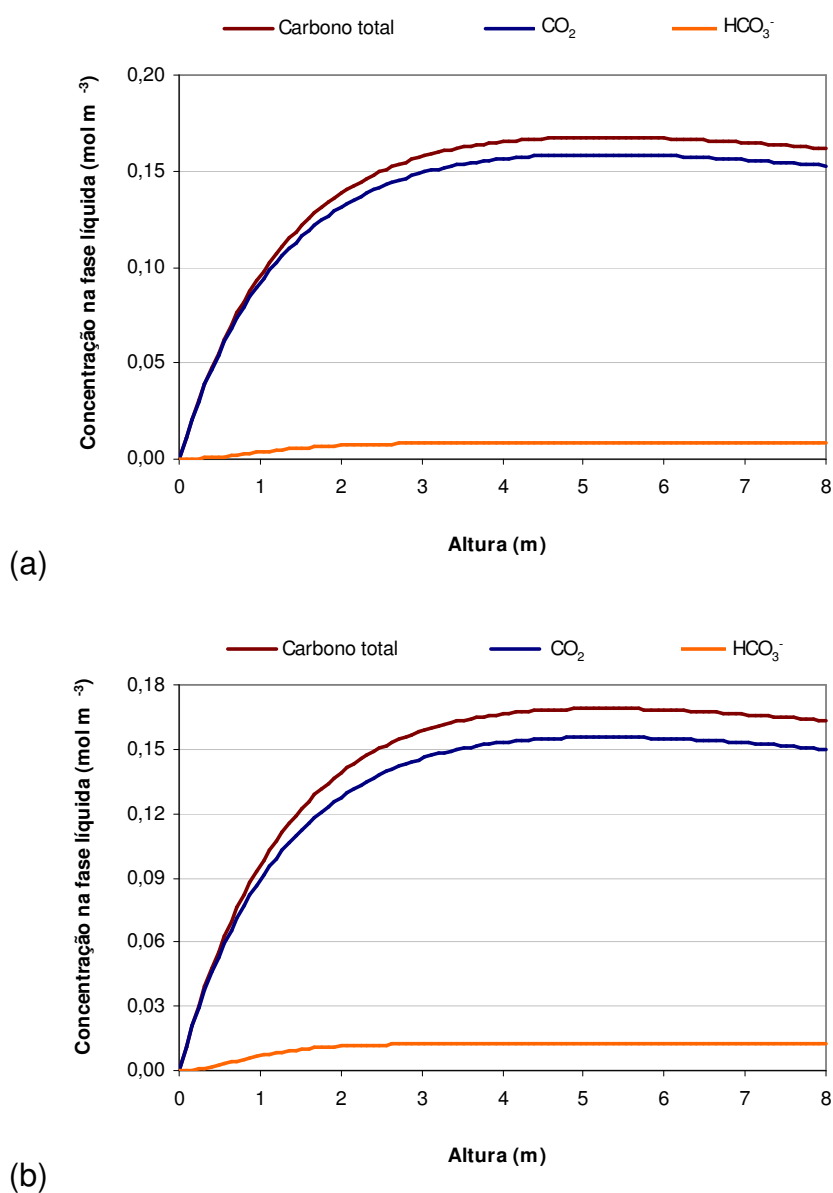


FIGURA 57 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO₂ E HCO₃⁻ NA FASE LÍQUIDA COM AR ENRIQUECIDO EM 1,1% (v/v), EM (a) pH 7,5 E (b) pH 9,0, A 21 °C

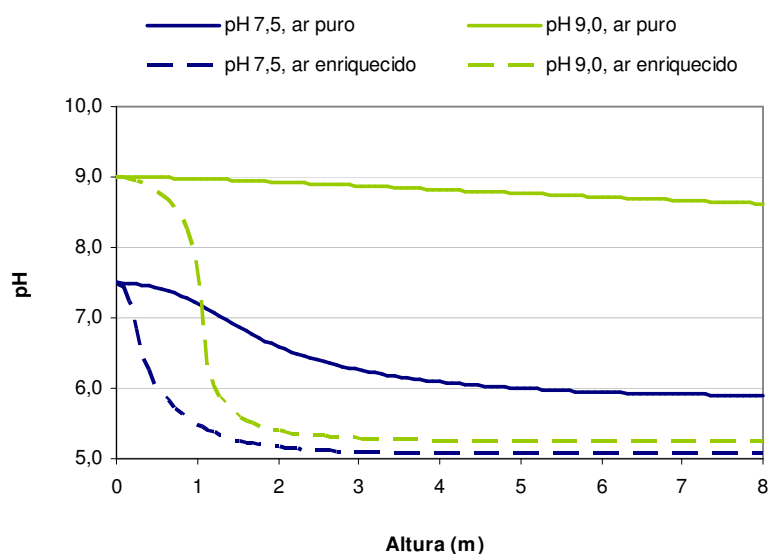


FIGURA 58 - PERFIL DO pH DO MEIO COM pH INICIAL DE 7,5 E 9,0, COM INJEÇÃO DE AR ATMOSFÉRICO PURO E AR ENRIQUECIDO COM 1,1% (v/v) DE CO₂ (21 °C)

Na simulação com pH inicial 10,5, o pH cai gradativamente para 9,1. Apesar da queda, o valor permanece na faixa em que a concentração de CO₂ do equilíbrio é menor do que as concentrações dos íons bicarbonato e de carbonato somadas (FIGURA 59). A principal diferença do uso de ar enriquecido em relação ao ar puro é que, com a queda do pH com ar enriquecido, o equilíbrio entre carbonato e bicarbonato passa a favorecer o bicarbonato, ao invés do carbonato.

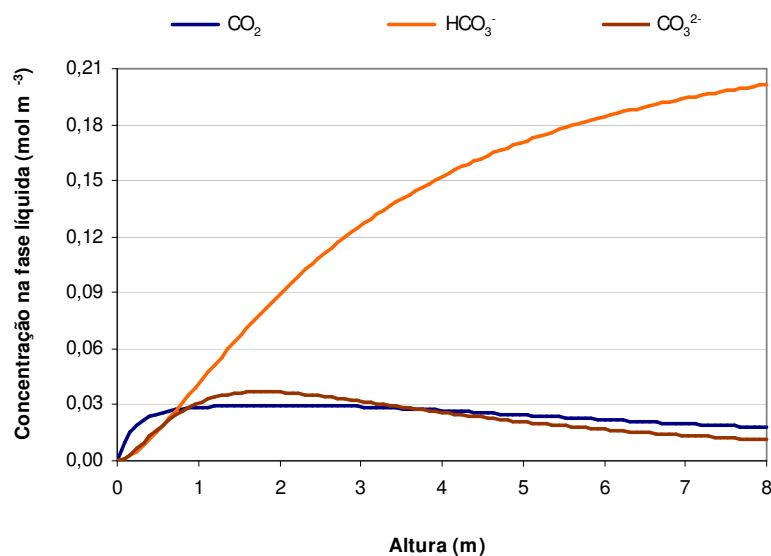


FIGURA 59 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CO₂, HCO₃⁻ E CO₃²⁻ NA FASE LÍQUIDA COM AR ENRIQUECIDO EM 1,1% (v/v), EM pH 9,0 E 21 °C

Estes resultados confirmam que, se for necessário reduzir o pH do meio ao longo do cultivo, para atingir um valor em que o crescimento biológico seja maior, é possível utilizar ar enriquecido com CO₂ em pelo menos 1,1% (v/v).

Em um fotobiorreator com injeção de ar enriquecido com CO₂, a eficiência de absorção é maior do que num sistema com ar puro, portanto, pode haver um acréscimo expressivo na geração de biomassa no compartimento de cultivo, o que resulta em maior liberação de O₂. Se todo o carbono dissolvido a 21 °C e em pH 10,5 (pH que resulta na maior eficiência nas simulações feitas com ar enriquecido com CO₂) for usado na fotossíntese nos tubos do compartimento de cultivo do fotobiorreator, gerando O₂ na razão molar de 1:1, o meio na entrada da coluna deverá ter 0,230 mol m⁻³ de O₂ dissolvido a mais do que a saída da coluna.

A fim de avaliar se a coluna é capaz de remover este acréscimo, é preciso determinar a concentração de O₂ dissolvido na alimentação da coluna que resulte nesta diferença com a concentração da saída. Portanto, a concentração na entrada foi ajustada até que fosse de, no mínimo, 0,230 mol m⁻³ a mais do que a concentração de saída e, assim, obteve-se 0,602 mol m⁻³ como concentração na alimentação e 0,372 mol m⁻³ como concentração na saída (FIGURA 60).

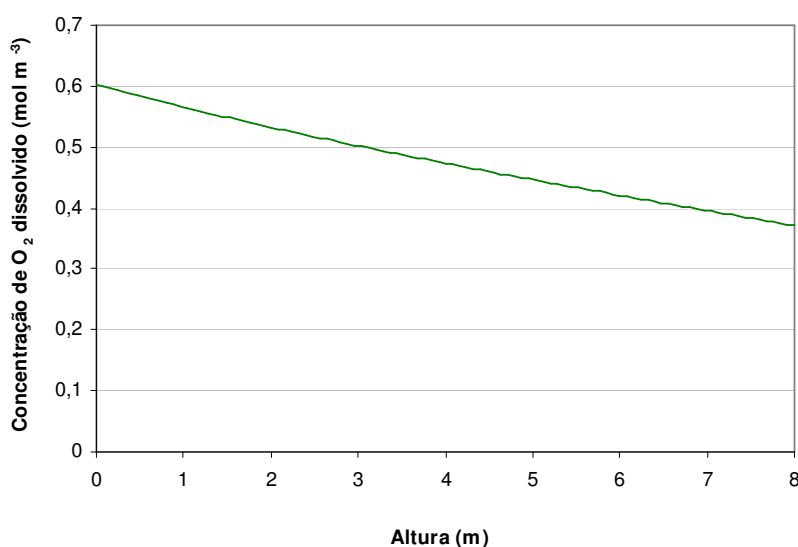


FIGURA 60 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE O₂ NA FASE LÍQUIDA COM AR ENRIQUECIDO EM 1,1% (v/v), A 21 °C

A concentração de 0,602 mol m⁻³ é a concentração máxima de O₂ dissolvido na entrada da coluna que pode ser removida sem haver acúmulo progressivo do gás a cada passagem pelo compartimento de cultivo. Mas a concentração do gás não

deve atingir este valor durante o processo. No início do cultivo, a concentração de O_2 dissolvido em todo o sistema deve ser igual à concentração na condição de saturação com o ar enriquecido, $0,253 \text{ mol m}^{-3}$. Ao longo do cultivo, a concentração de O_2 dissolvido na entrada da coluna aumenta, devido às reações de fotossíntese, mas o máximo que deve alcançar é de $0,483 \text{ mol m}^{-3}$, que representa a concentração da saturação somada ao valor gerada na fotossíntese no compartimento de cultivo. Para que a concentração fosse maior, seria necessário uma das duas opções: maior geração de O_2 no compartimento de cultivo, o que não deve ocorrer porque o fornecimento de CO_2 não é suficiente, ou remoção insuficiente de O_2 na coluna. Como a simulação mostrou que a coluna é capaz de remover o O_2 com a concentração de entrada de $0,602 \text{ mol m}^{-3}$, a coluna também deverá ser capaz de remover com a concentração de $0,483 \text{ mol m}^{-3}$. Dessa maneira, a concentração de O_2 no fotobiorreator será sempre menor do que os valores inibitórios, $1,07 \text{ mol m}^{-3}$ (CHISTI, 2007).

As perdas de CO_2 para a atmosfera são maiores com ar enriquecido, em comparação ao ar puro (FIGURA 61). A maior diferença ocorre no pH 9,0, porque, proporcionalmente, o consumo de CO_2 para formar bicarbonato na simulação com ar enriquecido é menor do que o consumo com ar puro, logo, o gradiente na interface também é proporcionalmente menor, assim como, a transferência de massa.

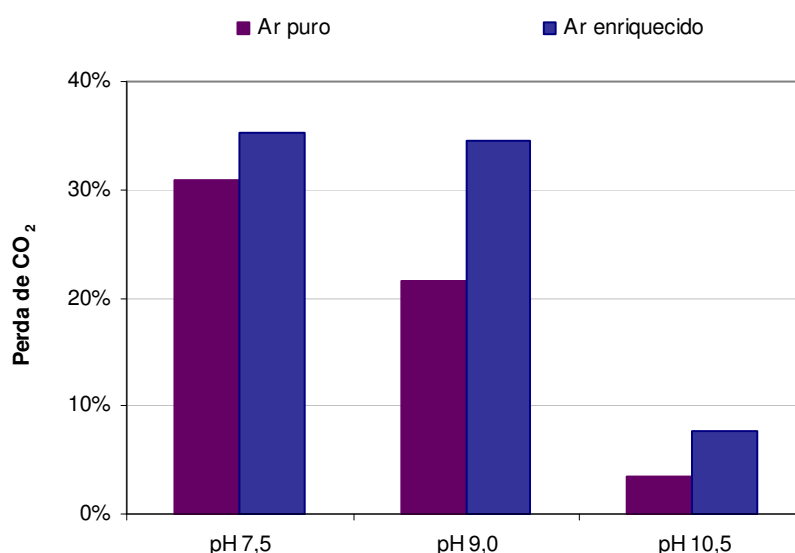


FIGURA 61 - COMPARAÇÃO ENTRE AS PERDAS RESULTANTES DO USO DE AR PURO E DE AR ENRIQUECIDO

A avaliação da perda de CO_2 no cultivo com ar enriquecido é crucial se for utilizado CO_2 comercial, devido ao custo elevado do gás e porque a perda de CO_2 para a atmosfera torna o processo poluidor. Para que o ar emitido tenha teor de carbono menor do que o da atmosfera, para a concentração de CO_2 no ar injetado de 1,1% (v/v), a perda deve ser no máximo 3,4%. Quando se utiliza gás de escape de algum equipamento, não tem limitação de custo e de poluição do ar atmosférico, pois o uso do gás no fotobiorreator remove uma quantidade significativa de CO_2 que seria normalmente emitido para a atmosfera.

Independente da origem do gás, é importante entender a transferência de massa para que não seja injetada uma quantidade de gás superior à capacidade da coluna de absorver, o que acarretaria na perda desnecessária do gás. Isso poderia ocorrer, por exemplo, se for fornecido mais carbono do que a célula é capaz de consumir em seu crescimento. Então, o carbono que não for consumido pela biomassa no compartimento de cultivo fica acumulado no meio, reduzindo a absorção de carbono na coluna.

6.4 RELAÇÃO ENTRE A VELOCIDADE DE CRESCIMENTO DA BIOMASSA E O VOLUME DO COMPARTIMENTO DE CULTIVO

A eficiência de absorção de CO_2 na coluna de gaseificação foi avaliada na seção anterior em diferentes condições de pH, temperatura, vazão líquida e gasosa, e composição da fase gasosa. Na etapa de dimensionamento de um fotobiorreator, esta eficiência influencia diretamente o tempo de residência no compartimento de cultivo em função da velocidade média de crescimento da microalga. Na condição mais favorável de crescimento (luz, temperatura, pH e nutrientes), o CO_2 absorvido deve ser consumido pela biomassa ao longo de todo o comprimento do compartimento de cultivo, de modo que, na entrada da coluna a concentração de carbono seja a mínima possível, sem que haja região sem crescimento celular por falta de CO_2 .

A eficiência de absorção de CO_2 na coluna de gaseificação foi calculada na seção anterior como função do volume da coluna. Mas também seria interessante avaliar esta eficiência como função do volume total do fotobiorreator (igual ao

volume da coluna mais o volume do compartimento de cultivo). Para que todo o carbono seja consumido até o final do compartimento de cultivo, o volume do compartimento de cultivo deve ser proporcional à velocidade média de crescimento celular.

A eficiência calculada pela equação (6.14) é relacionada ao volume de meio na coluna, por isso, deve ser convertida na base do volume útil total do fotobiorreator. Portanto, considerando que o volume do fotobiorreator consiste apenas na coluna e no compartimento de cultivo, o volume ideal do compartimento de cultivo e a velocidade de crescimento da biomassa são correlacionados através da equação (6.16):

$$V_{\text{compartimento}} = V_{\text{coluna}} \left(E_{\text{CO}_2} \frac{Y_{X/S}}{R_X} - 1 \right) \quad (6.16)$$

na qual $V_{\text{compartimento}}$ é o volume do compartimento de cultivo (m^3), $Y_{X/S}$ é o rendimento de biomassa por massa de CO_2 ($\text{kg-biomassa kg}^{-1}\text{-CO}_2$) e R_X é a velocidade média de crescimento da biomassa ($\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$).

O rendimento de biomassa varia de acordo com a espécie, entre 0,500 e 0,667 $\text{kg-biomassa kg}^{-1}\text{-CO}_2$; neste trabalho foi considerado o rendimento médio de 0,583 kg kg^{-1} (SOBCZUK *et al.*, 2000). O valor de R_X vai variar muito, de espécie a espécie, e mesmo para a mesma espécie, vai ser diferente em condições diferentes de crescimento.

Com base nesta equação, é possível determinar o volume do compartimento de cultivo mais indicado para cada combinação de espécie de microalga e condição de cultivo, empregando a eficiência de absorção de CO_2 estimada através do modelo matemático da coluna de gaseificação. Este procedimento foi aplicado aos resultados de eficiência obtidos nas simulações do FBR do NPDEAS e o volume do compartimento mais indicado foi comparado ao volume real do FBR atual. Com base na maior eficiência de absorção de CO_2 com ar puro determinada na seção 6.3, 0,0561 $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$, referente a 21 °C, pH 10,5, velocidade da fase líquida 0,288 m s^{-1} e velocidade da fase gasosa 0,204 m s^{-1} , a correlação entre o volume do compartimento de cultivo e a velocidade média de crescimento celular é ilustrada pela FIGURA 62. A correlação para a menor eficiência determinada na seção 6.3, 0,0288 $\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$, também é ilustrada e refere-se a 21 °C, pH 7,5, velocidade da fase líquida 0,288 m s^{-1} e velocidade da fase gasosa 0,136 m s^{-1} .

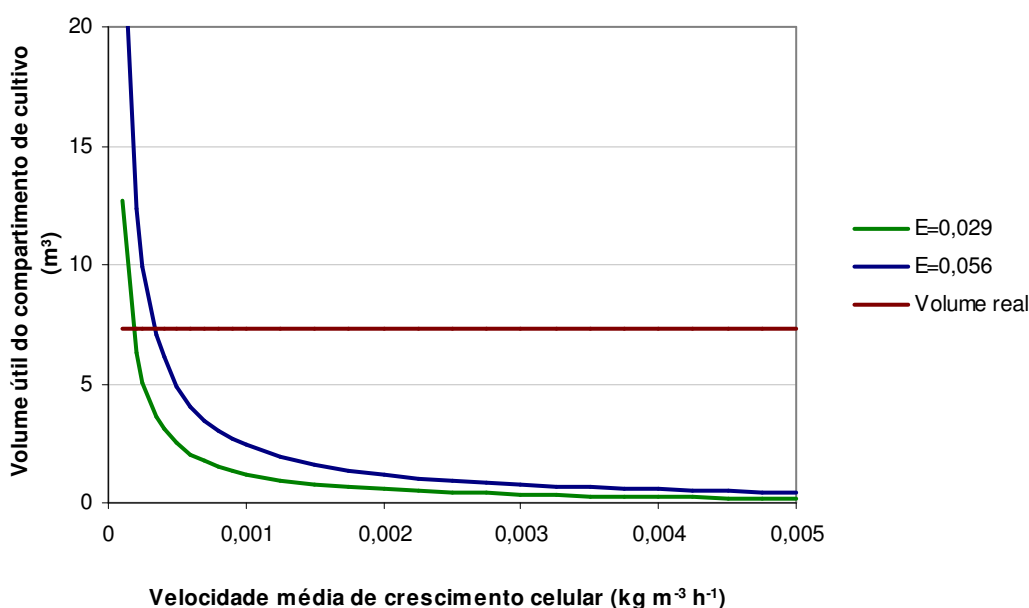


FIGURA 62 - VOLUME DE COMPARTIMENTO DE CULTIVO IDEAL PARA EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 DE $0,0288 \text{ kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$ (21°C , pH 7,5, $u_L=0,288 \text{ m s}^{-1}$ E $u_G=0,136 \text{ m s}^{-1}$) E $0,0561 \text{ kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$ (21°C , pH 10,5, $u_L=0,288 \text{ m s}^{-1}$ E $u_G=0,204 \text{ m s}^{-1}$), EM COMPARAÇÃO AO VOLUME DO COMPARTIMENTO DE CULTIVO DO NPDEAS

O volume do compartimento de cultivo do fotobiorreator do NPDEAS é de $7,31 \text{ m}^3$, 99% do volume total. Com base na eficiência de $0,0561 \text{ kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$, este volume é ideal para uma velocidade de crescimento de $0,000337 \text{ kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$. Esta velocidade de crescimento equivale a uma produtividade do fotobiorreator por volume de meio de $0,00405 \text{ kg m}^{-3} \text{dia}^{-1}$, se for considerado que o crescimento ocorre apenas na presença de luz, que a duração do período de luz é de 12 h por dia e que na ausência de luz não há perda de biomassa.

Para uma velocidade de crescimento inferior a $0,000337 \text{ kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$, o volume do compartimento de cultivo deveria ser maior, para aproveitar todo o CO_2 transferido na coluna de gaseificação. No caso do fotobiorreator já construído e condições de cultivo pré-definidas para uma determinada microalga, pode-se reduzir a eficiência de absorção na própria coluna, diminuindo a vazão de gás, por exemplo.

Para um compartimento de cultivo de volume fixo, quanto menor a eficiência de absorção de CO_2 na coluna de gaseificação, menor é a velocidade de crescimento indicada para o tamanho do compartimento, para que não haja regiões

sem crescimento biológico no compartimento de cultivo. Para uma velocidade de crescimento superior a $0,000337 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, existem duas possibilidades para evitar a falta de CO_2 no final do compartimento de cultivo: a eficiência de absorção de CO_2 na coluna de gaseificação deve ser aumentada ou o volume do compartimento de cultivo deve ser diminuído. A eficiência de absorção de CO_2 na coluna de gaseificação pode ser melhorada durante o cultivo aumentando a vazão gasosa, diminuindo a vazão líquida ou enriquecendo o ar com CO_2 , como foi mostrado na seção 6.3. O volume pode ser diminuído no fotobiorreator do NPDEAS antes de iniciar o cultivo. O compartimento de cultivo do FBR do NPDEAS é dividido em 14 ramais paralelos de tubos, com uma válvula no início dos tubos e uma válvula no final, de modo que o volume útil do compartimento de cultivo pode ser reduzido em $0,522 \text{ m}^3$ por ramal fechado. Contudo, esta abordagem significa equipamento subutilizado e só deve ser feita se as outras opções não forem suficientes para evitar que haja regiões no compartimento de cultivo com falta de CO_2 .

A FIGURA 62 também pode ser interpretada para uma velocidade de crescimento fixa, por exemplo, quando a espécie de microalga e as condições de cultivo são pré-estabelecidas. Assim, quanto maior for a eficiência da coluna de gaseificação, maior deverá ser o volume do compartimento de cultivo para a mesma velocidade de crescimento da biomassa.

O fotobiorreator do NPDEAS foi projetado para obter uma produtividade de biomassa de $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, a mesma produtividade do fotobiorreator de Molina *et al.* (2001). A fim de atingir uma produtividade de biomassa de $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, usando o volume total do compartimento de cultivo, seria necessária uma eficiência da coluna de gaseificação de $20,8 \text{ kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$, porém, este valor ainda é quase 370 vezes o valor obtido na melhor condição determinada na seção 6.3 com ar puro. Portanto, é impossível que a produtividade de biomassa de $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ seja alcançada com ar puro, mesmo com modificações tanto das variáveis de operação da coluna de gaseificação quanto da estrutura da coluna (diâmetro e altura).

6.5 DIMENSIONAMENTO DE COLUNA DE GASEIFICAÇÃO PARA O NPDEAS

A coluna de gaseificação atual do NPDEAS consiste num tubo de PVC (linha água fria) de 8 m de comprimento e 110 mm de diâmetro. A eficiência de absorção de CO₂ desta coluna não foi medida experimentalmente, mas, com base nas simulações da seção 6.3, a eficiência real certamente é menor do que o necessário para obter a produtividade de 1,5 kg m⁻³ dia⁻¹ que foi usado durante o projeto do fotobiorreator. Portanto, o dimensionamento da coluna de gaseificação foi realizado.

Atualmente, no NPDEAS, ar atmosférico puro é injetado no fotobiorreator, contudo, a produtividade de biomassa de projeto não pode ser atingida sem injetar ar enriquecido com CO₂. Portanto, foram realizados dimensionamentos para duas situações. A primeira situação é o uso de ar atmosférico puro, caso a equipe do NPDEAS opte por manter o uso do ar puro. A segunda situação tem como objetivo atingir a eficiência necessária para obter uma produtividade de biomassa de 1,5 kg m⁻³ dia⁻¹.

6.5.1 Dimensionamento com ar atmosférico puro

O dimensionamento com ar puro foi realizado a fim de obter uma produtividade de biomassa de 0,04 kg m⁻³ dia⁻¹ sem modificar o volume atual do compartimento de cultivo (7,31 m³). Este valor de produtividade corresponde ao alcançado em FBR helicoidal por Scragg *et al.* (2002) e foi escolhido por ser referente a um sistema piloto com ar puro (ver seção 2.4.4).

A produtividade teórica máxima do fotobiorreator pode ser relacionada à eficiência de absorção de CO₂ na coluna, através da equação (6.17):

$$P_X = \frac{12E_{CO_2}Y_{X/S}}{\left(\frac{V_{compartimento}}{V_{coluna}} + 1\right)} \quad (6.17)$$

na qual P_X é produtividade teórica máxima de biomassa no fotobiorreator (kg m⁻³ dia⁻¹).

A equação (6.17) foi desenvolvida supondo que o crescimento celular ocorre durante o período de 12 h por dia, não há consumo de biomassa na ausência de luz e o fornecimento de CO_2 é o único fator limitante ao crescimento da microalga. Com base no cálculo da eficiência e a produtividade teórica máxima, o dimensionamento foi realizado com as seguintes considerações:

- a) a temperatura de processo não pode ser otimizada para aumentar a eficiência de fornecimento de CO_2 , porque é mais importante que a temperatura seja ideal para o crescimento da alga ao invés da transferência gasosa; além disso, o fotobiorreator do NPDEAS não possui controle de temperatura e o sistema está sujeito às flutuações climáticas durante o dia e durante o ano;
- b) o pH também não pode ser otimizado, porque o fotobiorreator terá que operar na condição de pH que for melhor para o crescimento da microalga, mesmo que a transferência de massa na coluna de gaseificação seja prejudicada;
- c) a altura da coluna foi mantida em 8 m, pois os estudos da seção 6.3 mostram que, na maioria das condições de operação, o CO_2 encontra-se em equilíbrio nas duas fases ao final da coluna, portanto, a vantagem de aumentar a altura seria mínima;
- d) o diâmetro da coluna atual, 110 mm, é o maior diâmetro comercializado de PVC da linha de água fria, por isso, para aumentar o tamanho da coluna de gaseificação, foi alterado o número de colunas (com diâmetro 0,11 m);
- e) a presença da biomassa no meio causa o aumento da viscosidade em 10% em comparação ao valor da água (GRIMA *et al.*, 1993);
- f) o meio é de baixa salinidade, por isso, foram usadas as propriedades para água pura;
- g) o *holdup* do gás real é 20% menor do que o valor calculado pelas correlações da proposta de Schlegel *et al.* (2010);
- h) o *holdup* do gás não pode ser maior do que 0,49, pois a correlação para o cálculo do $k_L a$ não é confiável acima desta valor;
- i) as concentrações de CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- e CO_3^{2-} na fase líquida são nulas na entrada da coluna;

- j) ao utilizar ar puro para fornecer CO_2 , as condições de processo e de projeto necessárias para obter máxima eficiência de absorção de CO_2 também são suficientes para remover o O_2 , de modo que a concentração de O_2 dissolvido nunca atinge concentrações inibitórias ao crescimento celular.

Dessa maneira, o dimensionamento foi realizado de modo a definir valores para a vazão molar gasosa, vazão da fase líquida e número de colunas que resultassem em uma produtividade teórica de no mínimo $0,04 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ para todas as condições de pH e temperatura avaliadas (TABELA 16). Para as três temperaturas avaliadas, o menor valor para a vazão líquida testado foi o mesmo, $3,23 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, que é a vazão mínima para que o regime seja turbulento no compartimento de cultivo em qualquer uma das três temperaturas. Os demais critérios para definir os valores testados foram os mesmos da seção 6.3.

TABELA 16 - VALORES TESTADOS PARA CADA PARÂMETRO DO
DIMENSIONAMENTO DA COLUNA COM AR PURO

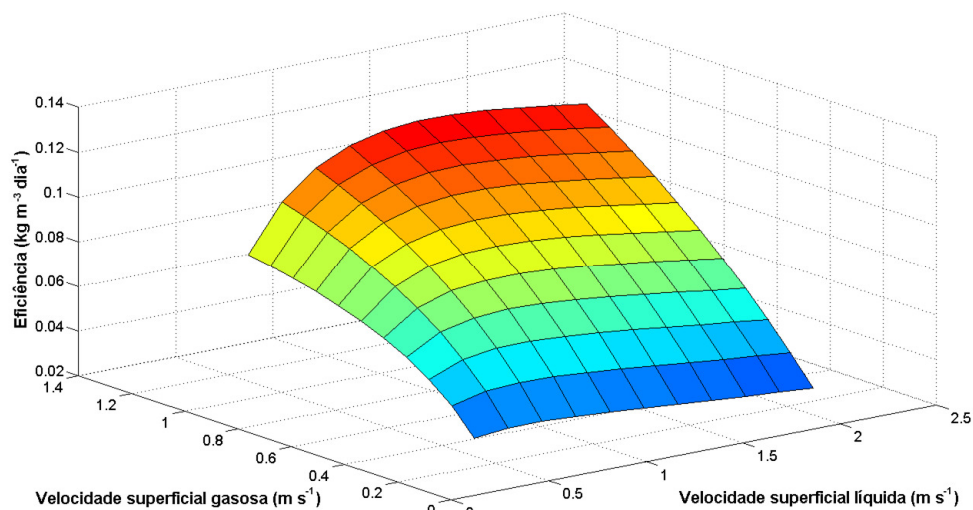
PARÂMETRO	VALORES TESTADOS
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	13/21/29
pH	7,5/9,0/10,5
Vazão líquida ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	$3,23 \times 10^{-3}$ a $19,4 \times 10^{-3}$
Vazão molar gasosa (mol s^{-1})	$6,00 \times 10^{-2}$ a $3,60 \times 10^{-1}$
Número de colunas	1 a 10

FONTE: A Autora (2012)

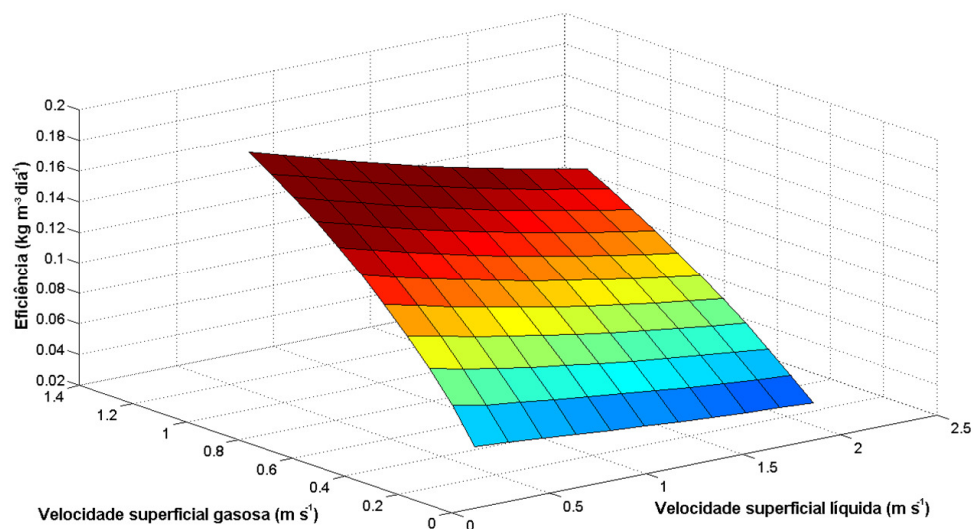
Inicialmente, foram testados onze valores de vazão líquida e de vazão gasosa, dentro do intervalo descrito na TABELA 16, para cada condição de temperatura e pH e para um sistema de gaseificação que consiste em apenas uma coluna.

Quanto maior a velocidade superficial da fase gasosa, maior é o *holdup* e o $k_L a$, logo, maior é a eficiência de absorção do CO_2 . Uma velocidade superficial da fase líquida elevada, por outro lado, reduz ambos o *holdup* do gás e o tempo de residência do meio na coluna, o que pode acarretar no aumento ou na diminuição da eficiência: quando a porcentagem de redução na transferência de massa com o aumento da velocidade líquida é menor do que a porcentagem de redução no tempo de residência, a eficiência aumenta (equação (6.14)), e vice-versa. Portanto, existe um valor de velocidade líquida que corresponde ao máximo da eficiência de absorção do CO_2 , enquanto que a eficiência aumenta continuamente enquanto a

velocidade superficial de fase gasosa é aumentada (FIGURA 63). Para os valores testados de vazão gasosa e de vazão líquida na seção 6.3, não havia sido observada a redução da eficiência com o aumento da vazão líquida. Porém, dessa vez, foi avaliado um intervalo maior, que inclui o valor de vazão líquida que corresponde à eficiência máxima, logo, foi possível observar este comportamento (FIGURA 63).



(a)



(b)

FIGURA 63 - EFICIÊNCIA DE ABSORÇÃO DE CO_2 EM FUNÇÃO DAS VELOCIDADES SUPERFICIAIS LÍQUIDA E GASOSA, PARA UMA ÚNICA COLUNA, A 21°C E (a) pH 7,5 E (b) 10,5

Para um sistema de gaseificação que consiste em apenas uma coluna, a TABELA 17 mostra a maior eficiência obtida em cada condição de temperatura e pH, e identifica a combinação de vazões (líquida e gasosa) que resulta nessa eficiência.

TABELA 17 - MAIOR EFICIÊNCIA OBTIDA PARA CADA TEMPERATURA E pH, PARA UMA COLUNA, E A VAZÃO LÍQUIDA (Q_L) E A VAZÃO GASOSA (\dot{n}) CORRESPONDENTES

$T(^{\circ}\text{C})$	pH	$E_{\text{CO}_2}(\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1})$	$Q_L(\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	$\dot{n}(\text{mol s}^{-1})$
13	7,5	0,125	$9,97 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
13	9,0	0,126	$9,97 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
13	10,5	0,153	$3,32 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
21	7,5	0,128	$1,16 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-1}$
21	9,0	0,131	$1,16 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-1}$
21	10,5	0,186	$3,32 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
29	7,5	0,132	$1,49 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-1}$
29	9,0	0,140	$1,16 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-1}$
29	10,5	0,209	$3,32 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$

Entre as condições de pH e temperatura testadas, pH 7,5 e 13°C é a condição “crítica” para o fornecimento de CO₂, porque resulta na menor eficiência de absorção de CO₂, 0,125 kg m⁻³ h⁻¹ (com base no volume da coluna de gaseificação), mesmo com a otimização da vazões (líquida e gasosa). Esta eficiência de fornecimento de CO₂ equivale a uma produtividade de biomassa teórica máxima de 0,00900 kg m⁻³ dia⁻¹ (com base no volume do fotobiorreator), 23% da produtividade alcançada por Scragg *et al.* (2002).

Scragg *et al.* (2002) foram capazes de atingir a produtividade de 0,04 kg m⁻³ dia⁻¹ pela injeção do ar diretamente no compartimento de cultivo, logo, o volume de reator disponível para transferência gasosa correspondia a 65% do volume total do fotobiorreator. Por outro lado, no FBR atual do NPDEAS o ar é injetado somente na coluna de gaseificação, que corresponde a 1% do volume total (desprezando o volume do degaseificador). Numa condição hipotética, na qual o volume da coluna (0,076 m³) correspondesse a 65% do total do FBR, ou seja, se o volume do compartimento de cultivo fosse de 0,041 m³, a produtividade teórica de biomassa (calculada pela equação (6.17)) seria 0,568 kg m⁻³ dia⁻¹, com base na eficiência de absorção na condição crítica (pH 7,5 e 13°C). Esta produtividade é 14 vezes a produtividade obtida por Scragg *et al.* (2002), na mesma proporção de volume de reator disponível para transferência gasosa (65%), o que indica que a eficiência de absorção de CO₂ é maior na coluna de gaseificação do NPDEAS (mesmo na

condição crítica) em comparação ao compartimento de cultivo do fotobiorreator de Scragg *et al.* (2002).

A fim de aumentar a produtividade teórica de biomassa sem alterar o volume do compartimento de cultivo, é necessário elevar a eficiência de absorção de CO₂ na coluna de gaseificação, o que pode ser feito aumentando o volume da coluna ou a vazão de gás. Para a condição crítica de pH e temperatura, o *holdup* do gás corresponde ao regime de bolhas para as vazões que dão a maior eficiência de absorção de CO₂ na coluna de gaseificação, portanto, a vazão de gás poderia ser aumentada e a correlação para o k_La ainda seria válida (SCHLEGEL *et al.*, 2010). No entanto, por falta de informação sobre quanto de ar o compressor do NPDEAS é capaz de fornecer ao fotobiorreator, optou-se por não aumentar a vazão de gás. Portanto, foi avaliado apenas o aumento do número de colunas.

A avaliação do número de colunas foi realizada para a condição crítica, pH 7,5 e temperatura de 13°C, supondo que, nas outras condições de pH e temperatura, a eficiência é sempre maior. Ao aumentar o número de colunas, cada vazão líquida que havia sido testada para uma única coluna foi dividida pelo número de colunas, de modo que a vazão correspondente no compartimento de cultivo foi mantida. Apenas a vazão máxima de gás foi testada, $3,60 \times 10^{-1} \text{ mol s}^{-1}$ em cada coluna, uma vez que foi mostrado que a eficiência é diretamente proporcional a este parâmetro de processo. Para o número de colunas de gaseificação de 1 a 10, a TABELA 18 mostra a maior eficiência de fornecimento de CO₂ e produtividade teórica de biomassa obtidas no FBR, e as vazões de líquido correspondentes. A eficiência de fornecimento de CO₂ é calculada com base no volume de uma só coluna, enquanto que a produtividade teórica de biomassa é calculada com base no volume total do fotobiorreator, sendo que o volume da coluna na equação (6.17) é multiplicado pelo número de colunas.

A produtividade de $0,04 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ de Scragg *et al.* (2002) é obtida, na condição crítica de pH e temperatura, a partir de 7 colunas. Então, as simulações foram refeitas para outras combinações de temperatura e pH, a fim de verificar se 13°C e pH 7,5 continua sendo a condição crítica ao alterar o número de colunas, como havia sido suposto anteriormente. Entretanto, verificou-se que, com 7 colunas de gaseificação, as produtividades teóricas em pH 7,5 a 21°C e em pH 7,5 a 29°C são menores do que em pH 7,5 a 13°C. Mesmo aumentando o número de colunas

até 10, a produtividade de $0,04 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ de Scragg *et al.* (2002) não é alcançada em pH 7,5 nas temperaturas de 21°C e 29°C (FIGURA 64).

TABELA 18 - MAIOR EFICIÊNCIA OBTIDA PARA CADA NÚMERO DE COLUNAS (N_c), EM pH 7,5 A 13°C , E A VAZÃO LÍQUIDA NO FOTOBIOREATOR (Q_L) E PRODUTIVIDADE TEÓRICA DE BIOMASSA (P_x) CORRESPONDENTES

N_c	E_{CQ_2} ($\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$)	P_x ($\text{kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$)	Q_L ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
1	0,125	0,00900	$9,97 \times 10^{-3}$
2	0,125	0,0178	$1,99 \times 10^{-2}$
3	0,119	0,0253	$1,99 \times 10^{-2}$
4	0,110	0,0308	$1,99 \times 10^{-2}$
5	0,100	0,0348	$1,99 \times 10^{-2}$
6	0,0917	0,0377	$1,99 \times 10^{-2}$
7	0,0839	0,0399	$1,99 \times 10^{-2}$
8	0,0772	0,0415	$1,99 \times 10^{-2}$
9	0,0714	0,0428	$1,99 \times 10^{-2}$
10	0,0663	0,0437	$1,99 \times 10^{-2}$

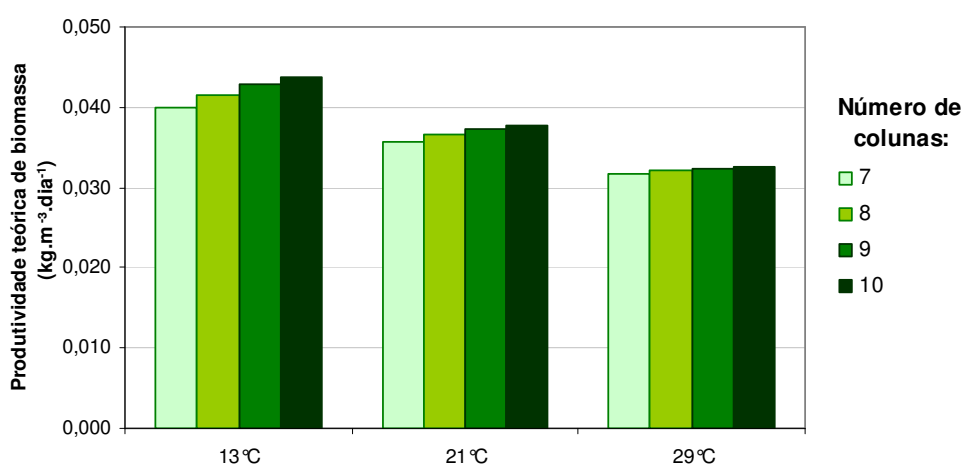


FIGURA 64 - PRODUTIVIDADE TEÓRICA DE BIOMASSA NO FOTOBIOREATOR CORRESPONDENTE COM 7 A 10 COLUNAS DE GASEIFICAÇÃO, NAS TEMPERATURAS 13°C , 21°C E 29°C , EM pH 7,5 E COM VAZÃO LÍQUIDA REFERENTE AO FOTOBIOREATOR (Q_L) DE $1,99 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

Não é vantajoso aumentar o número de colunas acima de 10 para atingir a produtividade de Scragg *et al.* (2002), porque, ao adicionar colunas a mais o acréscimo proporcional na produtividade é menor do que o aumento proporcional do

consumo de gás (que é diretamente proporcional ao número de colunas). Esse comportamento também pode ser observado nos resultados de eficiência a 13°C e em pH 7,5, descritos na TABELA 18: ao aumentar o número de um para dez, a vazão de ar usada no sistema de gaseificação aumenta 10 vezes, mas a produtividade só aumenta aproximadamente 5 vezes. Portanto, a razão “energia gasta no suprimento de ar por produtividade de biomassa obtida” dobra. Para que a produtividade da biomassa também aumentasse 10 vezes, a eficiência de absorção de CO₂ por coluna de gaseificação deveria ser a mesma, tanto para dez colunas quanto para uma única coluna. No entanto, isso não acontece porque, dada a estratégia adotada de manter a vazão global de líquido constante, a velocidade superficial líquida diminui à medida que o número de colunas aumenta.

A fim de propor qualquer modificação à atual coluna de gaseificação do NPDEAS, são necessárias mais informações sobre o fotobiorreator:

- a) a vazão de líquido máxima permitida para o fotobiorreator, de modo que a turbulência do escoamento não danifique as células e não comprometa a estrutura do fotobiorreator (como, por exemplo, provocando vazamentos nos tubos do compartimento de cultivo);
- b) a vazão de ar máxima que o compressor pode fornecer ao fotobiorreator, de modo que não falte ar para outros equipamentos ou setores do NPDEAS (como a sala de cultivo, onde são feitos testes em escala de laboratório).

Devido à falta destas informações, não é possível propor nenhum dimensionamento concreto; no entanto, com o conhecimento dessas informações, sugere-se a seguinte abordagem para o dimensionamento para o caso do uso de ar puro na coluna de gaseificação:

- a) a vazão gasosa para o fotobiorreator deve ser a máxima que o compressor puder fornecer, e pode ser dividida em mais de uma coluna;
- b) o *holdup* do gás em cada coluna não deve ultrapassar 0,49, para que a correlação para o cálculo do k_La seja válida e a transferência de massa não seja prejudicada pela formação de bolsões de ar, típicos do regime de escoamento do tipo *slug*;
- c) a velocidade superficial líquida em cada coluna de gaseificação deve ser próxima à velocidade que resulta na máxima eficiência de absorção de CO₂ para uma dada velocidade superficial do gás;

d) o número de colunas é escolhido de modo que as considerações (b) e (d) sejam respeitadas.

É importante salientar que, mesmo com este dimensionamento, a produtividade de biomassa teórica ainda será menor do que a produtividade de $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ usado no projeto do fotobiorreator.

6.5.2 Dimensionamento com ar enriquecido

O projeto auto-sustentável do NPDEAS (ver seção 2.1.1) considera a injeção de CO_2 oriundo de um tri-gerador no fotobiorreator e, como foi mostrado nas seções anteriores, apenas com o ar enriquecido com CO_2 é possível alcançar a produtividade suficiente para fornecer a potência de energia desejada para o prédio, ou seja, $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Nesta seção, foi considerado que o ar injetado no FBR é enriquecido com CO_2 puro.

No dimensionamento da coluna de gaseificação com ar enriquecido de CO_2 , foram feitas as mesmas considerações iniciais do dimensionamento com ar puro, de (a) a (j) (ver seção 6.5.1). Contudo, ao utilizar o ar enriquecido, a concentração de O_2 gerado na fase líquida pode causar inibição do crescimento da microalga. Portanto, além de fornecer CO_2 , a coluna deve ser capaz de remover o O_2 produzido pela microalga no compartimento de cultivo, por isso, foi considerada a eficiência de remoção de O_2 da coluna. A eficiência de remoção do O_2 da coluna de gaseificação refere-se à massa de O_2 removida do meio de cultivo por volume de coluna por hora. Dessa maneira, a eficiência de remoção O_2 é determinada pela equação (6.18):

$$E_{\text{O}_2} = 3600 \cdot \frac{u_L}{h} \cdot MM_{\text{O}_2} (C_{\text{O}_2, \text{entrada}} - C_{\text{O}_2, \text{saída}}) \quad (6.18)$$

na qual E_{O_2} é a eficiência de remoção do O_2 na coluna de gaseificação ($\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$).

A concentração de O_2 dissolvido no compartimento de cultivo aumenta ao longo do trajeto, tal que a concentração máxima ocorre no final dos tubos, ou seja, na entrada da coluna de gaseificação. Normalmente, o dimensionamento do compartimento de cultivo deve ser realizado de modo que a concentração de O_2 dissolvido não ultrapasse $1,07 \text{ mol m}^{-3}$, para evitar a inibição do crescimento celular (CHISTI, 2007). No entanto, o objetivo do presente estudo é dimensionar uma

coluna de gaseificação sem modificar o compartimento de cultivo. Assim, a única maneira para evitar a concentração inibitória de O_2 é maximizar a remoção do O_2 e, ao mesmo tempo, limitar o fornecimento de CO_2 na coluna de gaseificação.

A coluna de gaseificação deve ser capaz de reduzir a concentração de O_2 dissolvido ao mínimo possível, de modo que a concentração na saída da coluna somada à concentração de O_2 gerada no compartimento de cultivo não ultrapasse o valor de $1,07 \text{ mol m}^{-3}$, para que não ocorra inibição do crescimento da microalga. A concentração de O_2 gerada no compartimento de cultivo é proporcional à concentração de CO_2 consumido durante a fotossíntese, pois um mol de O_2 é gerado (em média) a cada mol de CO_2 consumido (SOBCZUK *et al.*, 2000). Se todo o CO_2 fornecido na coluna de gaseificação for consumido no compartimento de cultivo, com a geração proporcional de O_2 , obtém-se a seguinte desigualdade:

$$C_{O_2,saída} + (C_{CO_2} + C_{H_2CO_3} + C_{HCO_3} + C_{CO_3}) \leq C_{O_2,entrada} \quad (6.19)$$

Substituindo as equações (6.14) e (6.18), para a eficiência de absorção de CO_2 e remoção de O_2 , respectivamente, na desigualdade (6.19), obtém-se uma desigualdade:

$$\frac{E_{CO_2}}{MM_{CO_2}} \leq \frac{E_{O_2}}{MM_{O_2}} \quad (6.20)$$

A desigualdade (6.20) mostra que, na coluna de gaseificação, a quantidade em mols de CO_2 fornecida ao fotobiorreator não pode ser maior do que a quantidade em mols de O_2 removida. Se for maior, haverá acúmulo de O_2 gerado no sistema e a concentração de O_2 dissolvido no fotobiorreator pode eventualmente atingir valores que causam inibição ou até dano foto-oxidativa às células, o que reduz a produtividade. Portanto, é importante que a desigualdade (6.20) seja respeitada, mesmo que isso signifique perda de eficiência de absorção de CO_2 .

No dimensionamento da coluna de gaseificação com ar enriquecido, foi avaliada a fração molar de CO_2 no ar injetado na coluna de 0% a 20% (v/v). Os mesmos parâmetros avaliados com ar puro foram investigados: vazão molar gasosa, vazão da fase líquida e número de colunas (TABELA 16). Estes parâmetros foram otimizados a fim de se obter uma produtividade teórica de biomassa (calculada pela equação (6.17)) igual à produtividade de projeto do fotobiorreator, $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, sem alterar o volume do compartimento de cultivo ($7,31 \text{ m}^3$) e respeitando a desigualdade (6.20). Novamente, esta avaliação foi feita para diferentes condições de pH e temperatura (TABELA 16).

Para que em nenhuma região do fotobiorreator ocorra inibição do crescimento causada pelo oxigênio, a concentração do O_2 dissolvido máxima no fotobiorreator, ou seja, na entrada da coluna de gaseificação, não deve ultrapassar $1,07 \text{ mol m}^{-3}$. Esta condição caracteriza a pior condição à qual a coluna de gaseificação pode ser submetida para a remoção do O_2 , por isso, para o dimensionamento, a concentração na fase líquida na entrada da coluna foi considerada $1,07 \text{ mol m}^{-3}$.

O dimensionamento foi realizado em duas etapas. Na primeira etapa, as vazões líquida e gasosa foram ajustadas para cada temperatura (13°C , 21°C e 29°C), a fim de obter a máxima eficiência de remoção de O_2 , considerando ar enriquecido com 1% (v/v) de CO_2 puro. Em seguida, com base na temperatura em que a eficiência de remoção do O_2 foi pior, foi ajustada a concentração de CO_2 na fase gasosa para cada valor de pH (7,5/9,0/10,5), com base na desigualdade (6.20).

Na primeira etapa, foram avaliados onze valores de vazão líquida e de vazão gasosa, dentro do intervalo descrito na TABELA 16, e as condições de processo que resultaram na maior eficiência de remoção do O_2 em cada temperatura estão descritas na TABELA 19. Assim como foi observado no dimensionamento com ar puro, para cada temperatura, existe um valor intermediário de vazão de líquido no qual a remoção do O_2 é maior, assim como foi observado no dimensionamento com ar puro.

TABELA 19 - MAIOR EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO DE O_2 OBTIDA PARA CADA TEMPERATURA, E A VAZÃO LÍQUIDA (Q_L) E A VAZÃO GASOSA (\dot{n}) CORRESPONDENTES

$T (^\circ\text{C})$	$E_{O_2} (\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1})$	$Q_L (\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	$\dot{n} (\text{mol s}^{-1})$
13	4,12	$8,31 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
21	5,84	$9,97 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
29	7,84	$1,16 \times 10^{-2}$	$3,60 \times 10^{-1}$

A temperatura mais crítica para a remoção do O_2 , dentre as testadas, é 13°C , porque, nesta temperatura, o $k_L a$ é muito menor do que nas outras, apesar da solubilidade ser maior. A segunda etapa do dimensionamento foi realizada para esta temperatura, supondo que o dimensionamento obtido para 13°C resulte em eficiências de remoção de O_2 e de absorção de CO_2 superiores para as outras temperaturas.

Para a segunda etapa, foram mantidas as vazões definidas na primeira etapa (TABELA 19) e foram variados o pH e a fração molar de CO₂ no gás alimentado na coluna de gaseificação. Foram testados 20 valores para a fração de CO₂ entre 1% e 20% (v/v) e, para cada valor, a eficiência de remoção de O₂ foi recalculada, uma vez que a composição do ar de entrada também afeta a transferência de massa do O₂.

Ao comparar a eficiência molar de fornecimento de CO₂ e de remoção de O₂, observou-se que a fração molar que corresponde à maior eficiência de fornecimento de CO₂ e que respeita a desigualdade expressa pela equação (6.20) pertence ao intervalo de 1% a 2% (v/v). Então, foi variada a fração molar dentro deste intervalo, com incrementos de 0,1% (v/v) e foi selecionada a fração molar de 1,6% (v/v), porque, para este valor, a eficiência de absorção do CO₂ foi máxima em todos os valores de pH avaliados, sem desrespeitar a desigualdade (6.20).

Dentre os três valores de pH estudados e 1,6% (v/v) de CO₂ no ar injetado, a eficiência de absorção de CO₂ foi menor em pH 7,5: 5,19 kg m⁻³ h⁻¹. Esta eficiência, cujas condições de processo estão descritas na TABELA 20, corresponde à produtividade máxima teórica de 0,374 kg m⁻³ dia⁻¹, aproximadamente 25% do valor de 1,5 kg m⁻³ dia⁻¹ considerado no projeto do fotobiorreator (1,5 kg m⁻³ dia⁻¹).

TABELA 20 - PARÂMETROS OTIMIZADOS PARA UMA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO COM INJEÇÃO DE AR ENRIQUECIDO, PARA TEMPERATURA E pH DESFAVORÁVEIS

PARÂMETRO	VALOR
Temperatura (°C)	13
pH	7,5
Vazão da fase líquida (m ³ s ⁻¹)	8,31×10 ⁻³
Vazão molar da fase gasosa (mol s ⁻¹)	3,60×10 ⁻¹
Fração molar de CO ₂ no ar injetado (%v/v)	1,6%
Eficiência de absorção de CO ₂ (kg m ⁻³ h ⁻¹)	5,19
Eficiência de remoção de O ₂ (kg m ⁻³ h ⁻¹)	4,13
Produtividade máxima teórica (kg m ⁻³ dia ⁻¹)	0,374

A fim de melhorar a eficiência de remoção de O₂ e, por consequência, a eficiência de absorção de CO₂, foi avaliado o aumento do número de colunas. A avaliação do número de colunas foi realizada com base na temperatura de 13°C, na qual a eficiência de remoção de O₂ foi menor, com o objetivo de definir um número de colunas que resulte na produtividade de 1,5 kg m⁻³ dia⁻¹ não somente para esta temperatura, mas também para as outras. Ao aumentar o número de colunas, a

vazão molar de gás foi mantida, enquanto que a vazão de líquido foi dividida entre as colunas.

Para cada número de colunas, foi determinada a eficiência de remoção de O_2 e, a partir desse valor, foram calculadas a eficiência de absorção de CO_2 máxima e a produtividade de biomassa teórica, supondo a igualdade entre os dois termos da equação (6.20). O resultado desta análise foi que a produtividade de $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$ só pode ser obtida com pelo menos 5 colunas de gaseificação (TABELA 21).

TABELA 21 - MAIOR EFICIÊNCIA OBTIDA PARA CADA NÚMERO DE COLUNAS (N_c), A 13°C , E A VAZÃO LÍQUIDA NO FOTOBIORREATOR (Q_L) E PRODUTIVIDADE TEÓRICA DE BIOMASSA (P_x) CORRESPONDENTES

T ($^\circ\text{C}$)	N_c	E_{O_2} ($\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$)	E_{CO_2} equivalente à E_{O_2} ($\text{kg m}^{-3} \text{ h}^{-1}$)	P_x equivalente à E_{O_2} ($\text{kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$)	Q_L ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)	\dot{n} (mol s^{-1})
13	1	4,12	5,66	0,408	$8,31 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
13	2	4,12	5,66	0,808	$8,31 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
13	3	4,08	5,61	1,19	$6,64 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
13	4	3,82	5,26	1,47	$4,98 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$
13	5	3,49	4,80	1,66	$3,32 \times 10^{-3}$	$3,60 \times 10^{-1}$

A produtividade teórica de biomassa que pode ser alcançada nessas condições com 5 colunas, determinada numa análise que só considerou a eficiência de remoção do O_2 , está acima do valor desejado. Portanto, com objetivo de diminuir o gasto energético do fornecimento do ar, a vazão gasosa foi reduzida para $0,270 \text{ mol s}^{-1}$, que equivaleria à produtividade de biomassa de $1,56 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$, com objetivo de diminuir o gasto energético do fornecimento do ar. Este valor para vazão gasosa e a vazão líquida para 5 colunas descrita na TABELA 21 foram usados na segunda etapa do dimensionamento, para definir a fração molar de CO_2 no ar injetado na entrada das cinco colunas de gaseificação. O procedimento da segunda etapa para as cinco colunas foi o mesmo descrito na análise anterior, para uma única coluna, e resultou na vazão fração molar de CO_2 no ar de injeção de 1,9% (v/v), para pH 7,5 e 9,0, e 1,7% (v/v), para pH 10,5. As eficiências de trocas gasosas e a produtividade teórica de biomassa que podem ser obtidas nestas condições estão descritas na TABELA 22.

Portanto, a fim de obter-se a produtividade de biomassa do projeto original do fotobiorreator ($1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) sugere-se que sejam instaladas quatro novas colunas de gaseificação idênticas à original, que o meio seja distribuído igualmente

nas cinco colunas e que sejam utilizadas as vazões (líquida e gasosa) e a fração molar de CO_2 no ar injetado nas colunas descritas na TABELA 22.

TABELA 22 - MAIOR EFICIÊNCIA OBTIDA PARA 5 COLUNAS DE GASEIFICAÇÃO, A 13°C, E A VAZÃO LÍQUIDA NO FOTOBIORREATOR (Q_L) E PRODUTIVIDADE TEÓRICA DE BIOMASSA (P_X) CORRESPONDENTES

Parâmetros	pH 7,5	pH 9,0	pH 10,5
T (°C)		13	
Q_L ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)		$3,32 \times 10^{-3}$	
\dot{n} (mol s^{-1})		$2,70 \times 10^{-1}$	
$y_{\text{CO}_2, \text{ar}}$ (mol mol^{-1})	0,019	0,019	0,017
E_{O_2} ($\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	3,28	3,28	3,28
E_{CO_2} ($\text{kg m}^{-3} \text{h}^{-1}$)	4,39	4,40	4,39
P_X ($\text{kg m}^{-3} \text{dia}^{-1}$)	1,52	1,52	1,52

Para as condições descritas na TABELA 22, os perfis das concentrações de CO_2 e HCO_3^- na fase líquida da coluna de gaseificação são semelhantes entre os três valores de pH, por isso, apenas a concentração em pH 9,0 é representada na FIGURA 65. A única diferença é que, em pH 10,5, a concentração de bicarbonato é maior do que em pH 7,5 e 9,0, mas a concentração de carbono total é a mesma, para as três condições de pH.

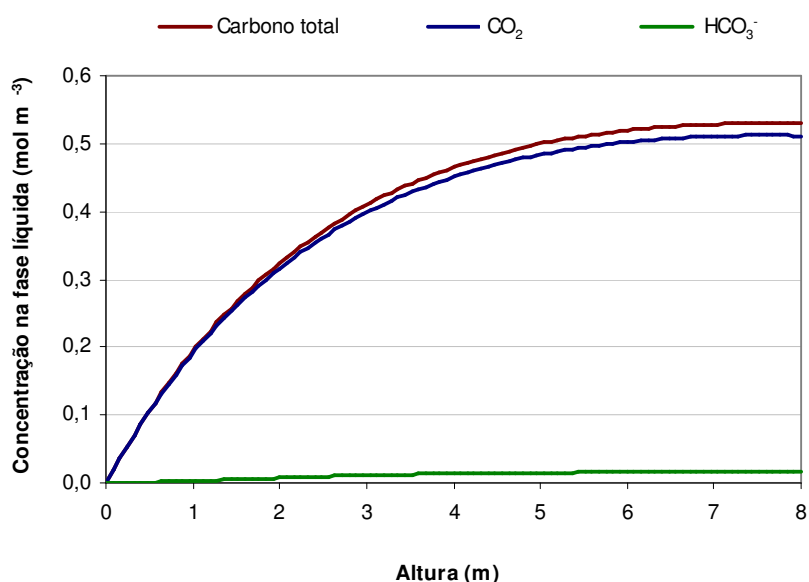


FIGURA 65 - PERFIL DE CONCENTRAÇÃO DE CARBONO TOTAL, CO_2 E HCO_3^- NA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO A 13°C, pH INICIAL 9,0, E DEMAIS CONDIÇÕES DESCRITAS NA TABELA 22

O uso do ar enriquecido com CO₂ resulta na redução brusca do pH (FIGURA 66). Isso pode ser considerado uma vantagem quando o pH do meio na entrada da coluna de gaseificação for muito maior do que o pH ideal para o crescimento. No entanto, se o meio na entrada da coluna de gaseificação estiver com pH 7,5 ou 9,0, o pH ao final da coluna será reduzido para 5,0, um valor que pode ser prejudicial ao crescimento. Além disso, a redução do pH ocorre bruscamente, o que também pode ser prejudicial à microalga. Portanto, é importante a presença de algum sistema tampão no meio de cultivo, como sais de fosfato.

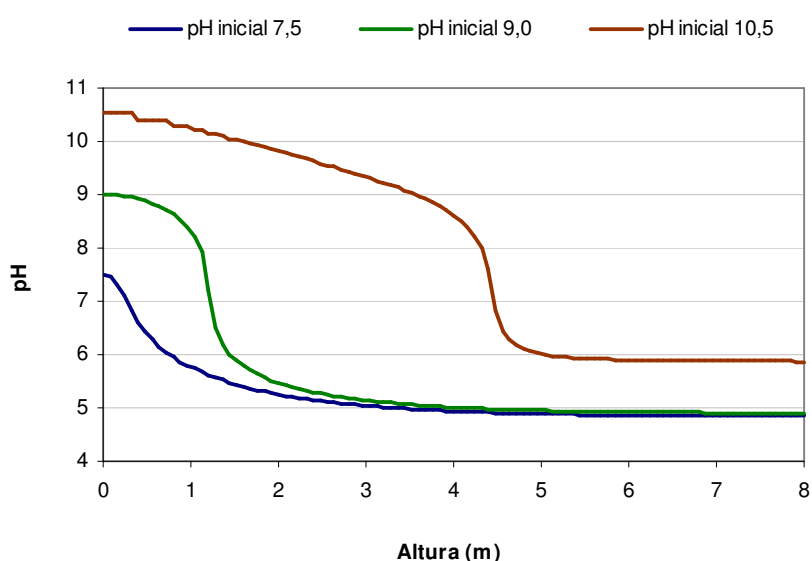


FIGURA 66 - PERFIL DO pH NA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO EM pH INICIAL 7,5, 9,0 E 10,5, E DEMAIS CONDIÇÕES DESCRITAS NA TABELA 22

As condições de processo listadas na TABELA 22 referem-se a uma temperatura e três valores de pH. Entretanto, a temperatura e o pH não são controlados durante o processo, e não foi verificado se é possível alcançar as condições de vazão (por limitação do compressor, por exemplo) e concentração de CO₂ necessárias. De acordo com a real condição do processo, pode ser necessário modificar alguns parâmetros de processo para que as eficiências de remoção de O₂ e de fornecimento de CO₂ sejam alteradas, a fim de evitar perda na produtividade e concentrações inibitórias de O₂ dissolvido. Com base na transferência de massa, sugere-se os ajustes descritos no QUADRO 10.

SITUAÇÃO	CONSEQUÊNCIA	AÇÃO
$\text{pH} < 10,5$	Fornecimento de carbono abaixo do desejado, todo o carbono é consumido antes do final do compartimento de cultivo e a produtividade de biomassa é menor	Aumentar a concentração de CO_2 no gás de entrada da coluna de gaseificação (preferencialmente) ou a vazão do gás
$\text{pH} > 10,5$	Fornecimento de carbono acima do desejado, sem aumentar a eficiência remoção de O_2 , e concentração de O_2 dissolvido inibitória no compartimento de cultivo	Diminuir a concentração de CO_2 no gás de entrada da coluna de gaseificação
$T < 13^\circ\text{C}$	Menor eficiência de remoção de O_2 e concentração de O_2 dissolvido inibitória no compartimento de cultivo	Diminuir a concentração de CO_2 no gás de entrada da coluna de gaseificação para diminuir a concentração de O_2 dissolvido no final do compartimento de cultivo (produtividade ainda será menor e compartimento de cultivo ainda será subutilizado)
$T > 13^\circ\text{C}$	Fornecimento de carbono acima do desejado, sem aumento proporcional da eficiência remoção de O_2 , e concentração de O_2 dissolvido inibitória no compartimento de cultivo	Diminuir a concentração de CO_2 no gás de entrada da coluna de gaseificação
$Q_L < 3,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Menores eficiências de remoção de O_2 e absorção de CO_2 , produtividade será menor e compartimento de cultivo será subutilizado	Aumentar a vazão gasosa, se possível, ou diminuir a concentração de CO_2 no gás de entrada da coluna de gaseificação para diminuir a concentração de O_2 dissolvido no final do compartimento de cultivo (produtividade ainda será menor e compartimento de cultivo ainda será subutilizado)
$Q_L > 3,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$	Maior eficiência de remoção de O_2 e de absorção de CO_2 , produtividade poderia ser maior, mas é limitada pelo volume do compartimento de cultivo	Manter a $Q_L = 3,32 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
$\dot{n} < 0,270 \text{ mol s}^{-1}$	Pequena redução na eficiência de remoção de O_2 , fornecimento de carbono um pouco abaixo do desejado e produtividade menor	Elevar um pouco a concentração de CO_2 no gás de entrada da coluna de gaseificação (produtividade ainda será menor e parte do compartimento de cultivo será subutilizado)
$\dot{n} > 0,270 \text{ mol s}^{-1}$	Maior eficiência de remoção de O_2 e de absorção de CO_2 , produtividade poderia ser maior, mas é limitada pelo volume do compartimento de cultivo	Manter $\dot{n} = 0,270 \text{ mol s}^{-1}$, aumentar somente quando for necessário (para aumentar eficiência de O_2)
$y_{\text{CO}_2} < 0,017$	Menores eficiências de remoção de O_2 e absorção de CO_2 , produtividade será menor e compartimento de cultivo será subutilizado	Aumentar a vazão gasosa, se possível
$y_{\text{CO}_2} > 0,017$	Fornecimento de carbono acima do desejado, sem aumento proporcional da eficiência remoção de O_2 , e produtividade é limitada pelo volume do compartimento de cultivo	Manter a $y_{\text{CO}_2} = 0,017$

QUADRO 10 - PROPOSTA DE AÇÕES QUE PODEM SER TOMADAS CASO AS CONDIÇÕES DE PROCESSO SEJAM DIFERENTES DAS CONDIÇÕES DESCRITAS NA TABELA 22

As sugestões apresentadas no QUADRO 10 têm como objetivo melhorar a transferência de massa e não consideram o efeito dos parâmetros sobre a velocidade de crescimento. Portanto, as ações sugeridas só devem executadas se a velocidade de crescimento celular não for prejudicada.

7 DISCUSSÃO GERAL

7.1 MODELO MATEMÁTICO DESENVOLVIDO

7.1.1 Comparação do modelo matemático desenvolvido para a transferência de massa com os modelos da literatura

As equações (4.1) e (4.3) obtidas para o balanço de massa transiente assemelham-se com as equações de Cornet *et al.* (1998), Boyadjiev e Merchuk (2008) e Luttmann *et al.* (1983):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(C_i(1-\varepsilon))}{\partial t} \\ & = -u_L \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial}{\partial x} \left((1-\varepsilon) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + R_i(1-\varepsilon) + k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial(y_i P(x) \varepsilon)}{\partial t} \\ & = -\frac{\partial(u_G y_i P(x))}{\partial x} + D_{i,G} \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial(y_i P(x))}{\partial x} \right) - k_L a_i RT (C_{G,i}^* - C_i) \end{aligned} \quad (4.3)$$

O modelo de Boyadjiev e Merchuk (2008) inclui ainda a convecção e a difusão em r , mas esta é uma consideração que dificulta a solução do sistema sem agregar mais informações, uma vez que o fluxo na coluna de gaseificação normalmente é próximo ao fluxo pistonado. Outra diferença é que Boyadjiev e Merchuk (2008) consideram que o *holdup* é constante com a altura, pois o sistema experimental deles consiste numa coluna de bolhas de pequena escala.

As simplificações consideradas para a obtenção das equações (4.1) e (4.3) foram as mesmas utilizadas por Luttmann *et al.* (1983), por isso, foram obtidas as mesmas equações.

As equações para CO_2 e para as outras formas de carbono propostas por Cornet *et al.* (1998) também são semelhantes às equações (4.1) e (4.3), porém, estes autores consideraram o fluxo pistonado e, assim, desprezaram o termo difusivo. Há indícios de que o trabalho deles refere-se a um sistema horizontal, por isso, consideram que o *holdup* é constante axialmente.

A equação (4.5) simplificada para a fase líquida é idêntica àquela utilizada por Rubio *et al.* (1999), enquanto que a equação (4.7) simplificada para a fase gasosa é uma simplificação da equação apresentada por eles:

$$\frac{\partial C_i}{\partial x} = \frac{R_i(1-\varepsilon)}{u_L} + \frac{k_L a_i}{u_L} (C_{G,i}^* - C_i) \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial (y_i)}{\partial x} = -\frac{k_L a_i R T}{u_G P(x)} (C_{G,i}^* - C_i) \quad (4.7)$$

A velocidade de crescimento das microalgas depende da intensidade luminosa, que, por sua vez, depende da hora do dia. No caso de Rubio *et al.* (1999), a consideração de sistema pseudoestacionário foi possível somente porque os autores integraram as equações para intervalos curtos de tempo (1 h). Essa abordagem foi necessária uma vez que os autores não utilizaram um modelo para o crescimento biológico, apenas as medidas experimentais referentes a cada intervalo de tempo. No entanto, é mais indicado que a velocidade de crescimento seja determinada por modelo matemático, de modo que pode ser incorporada a influência dos parâmetros de processo que são dependentes do tempo.

Em sistemas com escoamento da fase líquida e da fase gasosa, como a coluna de gaseificação ou a região *riser* do *airlift*, dificilmente o fluxo é puramente pistonado, mas geralmente é suficientemente próximo disso, de modo que o resultado do modelo seja pouco alterado pelo uso da simplificação de fluxo pistonado (RUBIO *et al.*, 1999; LUTTMANN *et al.*, 1983). Rubio *et al.* (1999) demonstraram que, para o caso deles, por exemplo, a difusão em x é praticamente desprezível. Portanto, espera-se que o modelo desenvolvido neste trabalho seja capaz de representar um sistema real, apesar do termo de difusão em x ter sido desprezado.

7.1.2 Comparação do modelo matemático desenvolvido para as velocidades de reação com os modelos da literatura

Trabalhos que consideram todas as seis reações presentes no sistema $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ não foram encontrados. O modelo proposto por Erikson *et al.* (1987) é o que considera o maior número de reações, porém, é válido apenas para 25°C,

devido à falta de dados para algumas constantes de reação em temperaturas diferentes. A abordagem desenvolvida no presente trabalho é capaz de contornar a falta de dados e permite que a coluna de gaseificação seja simulada para diferentes valores de temperatura.

Para modelar as espécies de carbono inorgânico na fase líquida, é possível utilizar a equação (4.5) para a concentração de carbono inorgânico total e relacionar a esta concentração as concentrações de CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , e CO_3^{2-} , usando equações algébricas de equilíbrio químico, pressupondo que, uma vez dissolvido, o CO_2 estabelece equilíbrio imediatamente entre as várias espécies. Esta foi a abordagem adotada por Rubio *et al.* (1999) para o compartimento de cultivo com injeção de CO_2 puro. Esta abordagem é válida apenas para processos nos quais a velocidade de transferência de massa gás-líquido é significativamente menor do que as velocidades de reação. Para verificar se esta abordagem é válida ou não, deve ser feita a análise dos tempos característicos destes dois fenômenos no sistema. Os tempos característicos da difusão de CO_2 entre as fases e do consumo de CO_2 pelas reações são determinados pelas equações (7.1) e (7.2), respectivamente:

$$t_{D,\text{CO}_2} = \frac{1}{k_L a_{L,\text{CO}_2}} \quad (7.1)$$

$$t_{R,\text{CO}_2} = \frac{1}{k_1 + k_3 + k_4 \cdot C_{\text{OH}}} \quad (7.2)$$

nas quais t_{D,CO_2} é o tempo característico da transferência de CO_2 da fase gasosa para a líquida (s) e t_{R,CO_2} é o tempo característico do consumo de CO_2 por reações em água (s).

No caso do fotobiorreator de Rubio *et al.* (1999), a injeção de CO_2 é feita no compartimento de cultivo, no qual o tempo característico da difusão gás-líquido de CO_2 é em média 2734 s. Considerando o pH do meio, 7,7, o tempo característico das reações é de 35 s, logo, a limitação está na transferência de massa gás-líquido e a abordagem adotada pelos autores é válida. Por outro lado, se a injeção do CO_2 fosse realizada na coluna de gaseificação, na qual o tempo característico da transferência de massa é 16 s, a mesma abordagem não poderia ser adotada.

A maioria dos estudos encontrados na literatura utiliza a abordagem de Rubio *et al.* (1999), mas sem realizar a análise do tempo característico. O $k_{La\text{CO}_2}$ não foi medido na coluna de gaseificação do NPDEAS, mas, como é desejável que a coluna seja projetada e operada de tal maneira que a velocidade de transferência de

massa gás-líquido na coluna seja a maior possível, esta abordagem provavelmente não seria válida, assim como não seria para a coluna de gaseificação do fotobiorreator de Rubio *et al.* (1999). Por causa disso, optou-se por utilizar EDOs para cada componente, uma abordagem que é válida independente da análise do tempo característico.

A abordagem de considerar a cinética de reação, ao invés de pressupor equilíbrio químico instantâneo entre todas as espécies de carbono inorgânico em solução, também é utilizada por outros autores no desenvolvimento de modelos para fotobiorreatores, mas geralmente estes autores não consideram todas as reações nos seus modelos. Na modelagem de seu sistema em pH 7,4, por exemplo, Nebdal *et al.* (2010) desprezaram a reação 4 entre CO_2 e OH^- , o que é válido por causa do pH neutro do meio, porém, também desprezaram a reação 1 com o intermediário de ácido carbônico, o que não poderia ser feito. O modelo apresentou um bom ajuste aos dados experimentais, porque os autores não utilizaram as constantes cinéticas da literatura, mas usaram as constantes como parâmetros de ajuste do modelo aos dados experimentais de cultivo. Os valores ajustados pelos autores deveriam representar as constantes (k_1+k_3) e (k_{-1}/K_2+k_{-3}) , mas a constante inversa ajustada é 10^7 vezes menor do que os valores de (k_{-1}/K_2+k_{-3}) da literatura e apenas a constante direta apresenta a mesma ordem de grandeza dos dados da literatura para (k_1+k_3) , a 25°C (JOHNSON, 1982). Se o ajuste destas constantes não confere com os dados da literatura, é provável que outros parâmetros também ajustados, como tamanho da bolha e k_L , não correspondam bem aos parâmetros reais.

Em seu modelo, Erikson *et al.* (1987) desconsideraram apenas a reação direta de hidratação do dióxido de carbono, reação 3. Para as reações de equilíbrio rápido, 2 e 5, cujas constantes de velocidade são disponíveis apenas para 25°C (Eigen, 1964), os autores relatam que foi atribuído o efeito da temperatura sobre as constantes, de modo que os autores aumentaram os valores com o critério de manter as constantes de equilíbrio citadas na literatura para cada temperatura. No entanto, não descrevem quanto foi aumentado em cada constante e para cada intervalo de temperatura, logo não há garantia sobre o resultado em temperaturas diferentes de 25°C. Por isso, é preferível que o modelo das reações na dependa destas constantes de reações de equilíbrio rápido, como foi feito no presente trabalho.

Cornet *et al.* (1998) basearam-se no modelo de Erikson *et al.* (1987), mas consideraram apenas três das seis reações presentes no sistema: reação 3 de hidratação direta do CO_2 , reação 5 de ionização do bicarbonato e reação 6 de ionização da água. Os autores justificaram que as outras reações foram desprezadas com base na literatura, mas não foram citados trabalhos referentes a isso. Enquanto que a reação entre CO_2 e OH^- pode ser desprezada se o pH for baixo, a reação de hidratação do CO_2 com intermediário pode alterar o resultado. Como Cornet *et al.* (1998) não apresentaram as constantes utilizadas, não é possível determinar se utilizaram os valores corretos ou não.

7.1.3 Validação do modelo matemático

O modelo para as velocidades de reação foi validado com os dados experimentais de Nebdal *et al.* (2010) apenas o *holdup* do gás e o $k_L a$ não puderam ser determinados corretamente e precisaram ser ajustados. A validação do modelo de transferência de massa, no entanto, não foi concluída, por falta dos dados apropriados. Para realizar a validação do modelo, seriam necessárias, no mínimo, as seguintes medidas experimentais:

- a) concentração do gás dissolvido na entrada da coluna;
- b) concentração do gás na fase gasosa entrada da coluna;
- c) concentração do gás na fase gasosa na saída da coluna;
- d) vazão da fase líquida;
- e) vazão da fase gasosa.

A concentração do gás na fase gasosa na saída da coluna poderia ser substituída pela concentração na fase líquida na saída, ou as duas concentrações poderiam ser utilizadas ao mesmo tempo.

Seria interessante medir o *holdup* do gás para comparar com o valor calculado pela equação de Schlegel *et al.* (2010). A medida experimental do *holdup* pode ser feita por meio da medida de diferença de pressão entre o fundo e o topo da coluna (ver seção 2.6).

7.2 VANTAGENS E LIMITAÇÕES DO MODELO DESENVOLVIDO

A principal vantagem do modelo matemático proposto no presente trabalho, em relação aos outros da literatura, é que a sua resolução depende de poucos dados de entrada referentes apenas a características de projeto e operação: dimensões da coluna, temperatura, pH, vazão da fase líquida, vazão da fase gasosa, composições da fase líquida e da fase gasosa na entrada da coluna. A partir destes dados, são estimados os demais parâmetros do modelo por meio de correlações, que consideram principalmente a influência da temperatura, de modo que nenhum destes parâmetros precisa ser medido ou ajustado a dados experimentais. As correlações permitem que o modelo seja utilizado em colunas com dimensões variadas e em diferentes temperaturas.

O modelo pode ser usado para avaliar as melhores condições de projeto e de operação da coluna de gaseificação para maximizar a transferência de massa. Mas a aplicação do modelo não é limitada à coluna de gaseificação. A equação (4.1), assim como outros modelos da literatura, pode ser utilizada para simular as concentrações dos gases dissolvidos e da biomassa no compartimento de cultivo do fotobiorreator, sendo que o *holdup* e o k_La seriam nulo se não houver fase gasosa. Neste caso, a simulação completa do fotobiorreator também dependeria do uso simultâneo de equações para a intensidade luminosa no interior do fotobiorreator e o crescimento celular em função da intensidade luminosa, que são descritas nos trabalhos de CORNET *et al.* (1998) e FERNANDEZ *et al.* (1997).

O modelo também pode ser adaptado para outras geometrias, da mesma maneira que foi feito para a simulação do fotobiorreator de placas planas de Nebdal *et al.* (2010) (ver seção 6.1.1). O modelo proposto neste trabalho foi capaz de reproduzir os dados experimentais da concentração de CO₂ no gás de saída do fotobiorreator, com pequenas adaptações referentes à mudança do sistema (configuração de placas planas e pH constante). Porém, a transferência de massa foi subestimada pelo modelo, porque o k_{LaCO_2} entre a fase líquida e o *headspace* não foi calculado e a equação para *holdup* era específica para escoamento bifásico, ao passo que, na realidade, o escoamento era somente gasoso. Ao dobrar o *holdup* e, conseqüentemente, o k_{LaCO_2} , o ajuste melhorou significativamente, sendo que o erro médio calculado pela equação (4.26) diminuiu de 10,8% para 4,0%. As

adaptações necessárias para simular um fotobiorreator de placas planas sem ajuste de parâmetros ainda teriam que ser estudadas, mas, o modelo em si é promissor, pois apenas o *holdup* do gás precisou ser ajustado. Por outro lado, o uso do modelo de Nebdal *et al.* (2010), como foi descrito na seção 7.1.2, precisou do ajuste de quatro parâmetros, sendo que pelo menos um deles apresentou grande desvio em relação aos dados da literatura.

A principal limitação do modelo é que as correlações escolhidas foram desenvolvidas para água pura, logo, não consideram a composição de sais do meio ou a presença de biomassa. A fim de contornar esta limitação, no final das seções 6.2.1.6 e 6.2.2, foram propostas modificações no modelo para cultivo de microalga marinha e para o cultivo de microalga de água doce. Especificamente para a determinação do k_La , a influência do meio pode ser incorporada ao modelo por meio de medidas experimentais de *holdup* e k_La em escala menor. Como estes dois parâmetros são diretamente proporcionais, com a medida experimental deles é possível determinar a constante de proporcionalidade, que é independente da escala e que pode ser incorporada no modelo (ver equação (2.32)). No entanto, é necessário validar o modelo com as modificações propostas.

O *holdup*, assim como os demais parâmetros, varia com a composição da fase líquida, de modo que, em meio salino ou de água doce, o *holdup* real deve ser maior do que o *holdup* calculado (BABCOCK *et al.*, 2002; CHISTI, 1989). No entanto, esta variação não foi observada na análise de sensibilidade do modelo, quando foram variados densidade, viscosidade e tensão superficial do meio, que influenciam o *holdup* calculado pelo modelo. Esta variação, que não é reproduzida pelo modelo, pode ser a causa do erro de ajuste dos dados de Rubio *et al.* (1999) e Hall *et al.* (2003).

Se a composição do meio incluir sais de amônio, o cálculo das velocidades de reação deve incluir as reações da molécula de amônia com o dióxido de carbono e com o próton em solução (TALBOT *et al.*, 1991).

7.3 DIMENSIONAMENTO DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO DO NPDEAS

A estratégia para o dimensionamento da coluna de gaseificação proposta por Molina *et al.* (2001) não pode ser aplicada ao fotobiorreator do NPDEAS, porque o propósito do dimensionamento era diferente. No dimensionamento proposto por Molina *et al.* (2001), o objetivo principal da coluna é promover a circulação do meio, uma vez que o fotobiorreator não contém bomba mecânica, e a capacidade de remoção de O_2 foi verificada após o dimensionamento. Além disso, o fornecimento de CO_2 não foi estudado, pois a injeção de CO_2 era feita diretamente no compartimento de cultivo.

No caso do fotobiorreator do NPDEAS, a circulação do meio é promovida pela bomba mecânica, de modo que os únicos objetivos da coluna são remover o O_2 gerado e fornecer CO_2 para a microalga. Com esta finalidade, foi proposto um novo procedimento para o dimensionamento da coluna de gaseificação (ver seções 6.5.1 e 6.5.2).

Durante o dimensionamento, observou-se que o pH influencia indiretamente a transferência de CO_2 na interface. Uma vez que o pH 10,5 apresentou a maior eficiência de absorção de CO_2 , em relação aos valores de pH menores, seria interessante utilizar uma microalga que seja adaptada a este pH, desde que a sua velocidade de crescimento seja suficientemente grande para que a produtividade no fotobiorreator não seja prejudicada. O objetivo desta estratégia, além do melhor aproveitamento do CO_2 injetado, é evitar a contaminação, já que uma quantidade menor de micro-organismos é capaz de se desenvolver nesse pH elevado, em relação ao pH neutro.

Com o uso de ar puro, o fornecimento de CO_2 não é suficiente para atingir a produtividade de biomassa do projeto do fotobiorreator do NPDEAS. Por outro lado, o uso do ar enriquecido com CO_2 , além de possibilitar valores superiores de produtividade, acarreta em menor consumo de energia pelo compressor de ar, uma vez que o uso de uma corrente com maior concentração de CO_2 permite que a vazão desta corrente seja menor, portanto, é mais aconselhável utilizar o ar enriquecido com CO_2 .

A principal desvantagem do uso de ar enriquecido é que o pH apresenta uma queda brusca na coluna e atinge valores muito baixos (abaixo de 5,0), o que

pode ser prejudicial ao crescimento da microalga. A causa dessa diminuição no pH é a elevada quantidade de CO_2 que deve ser absorvida no curto tempo de retenção na coluna. Se o volume da coluna em relação ao restante do fotobiorreator fosse maior, a quantidade de CO_2 a ser absorvida por tempo de retenção também seria menor, por isso, possivelmente a queda no pH seria menos brusca. Sem modificar a estrutura do FBR, a redução do pH também pode ser evitada pelo uso de um sistema tampão no meio, como os sais de fostato, mas, neste caso, o modelo matemático para as velocidades de reação deve ser modificado para incorporar este efeito tampão.

O resultado do dimensionamento com ar enriquecido indica o uso de 5 colunas de gaseificação no fotobiorreator, porém, isso implica numa vazão de ar para alimentar o fotobiorreator cinco vezes maior, logo, num maior consumo de energia pelo compressor. Por outro lado, se fosse mantida uma única coluna, não seria possível atingir a produtividade volumétrica de biomassa de projeto ($1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$) sem modificar o compartimento de cultivo. A fim de obter esta produtividade com apenas uma coluna e, assim, evitar o aumento do consumo de energia pelo compressor, o volume do compartimento de cultivo deveria ser reduzido de $7,31 \text{ m}^3$ a $1,82 \text{ m}^3$, equivalente a 25% do volume atual (supondo que seja utilizada uma microalga capaz de atingir esta produtividade). A configuração atual do compartimento de cultivo são 14 ramais de 265 m de comprimento cada, totalizando $7,31 \text{ m}^3$ (incluindo curvas), e seu volume pode ser reduzido para $1,82 \text{ m}^3$ ao diminuir o comprimento de cada ramal ou o número de ramais (FIGURA 6).

Caso seja escolhido diminuir o comprimento dos ramais, este seria reduzido para 66 m, o que corresponde a 14 fileiras de tubos de 5 m. A vantagem desta abordagem, em relação à redução do número de ramais, é que reduz a região percentual com sombreamento resultante dos tubos superiores, o que facilita a obtenção, na prática, da produtividade volumétrica desejada. A desvantagem é a redução da produtividade por área ocupada, apesar da produtividade volumétrica não ser alterada. Nesta caso, também, a altura da estrutura do FBR seria menor, logo, a coluna de gaseificação poderia ser mais curta, o que traria como vantagem a diminuição da pressão do ar na entrada da coluna; porém, antes de diminuir o comprimento da coluna, todo o dimensionamento teria que ser refeito com base na nova altura.

A outra alternativa para diminuir o volume do compartimento de cultivo seria remover em torno de 10 ramais, cuja vantagem é que a produtividade por área é mantida praticamente constante. Entretanto, nenhuma destas modificações é recomendada antes de serem feitas mais investigações, porque o dimensionamento resultante do presente trabalho não é inteiramente confiável pelas seguintes razões:

- a) foi considerada uma velocidade média de crescimento, enquanto, na verdade, a velocidade varia de acordo com a disponibilidade de carbono e de luz, além de condições apropriadas de pH e temperatura;
- b) qualquer modificação na estrutura do fotobiorreator, principalmente no compartimento de cultivo, altera as regiões de sombreamento e, portanto, a intensidade luminosa no interior do compartimento de cultivo e a velocidade de crescimento da microalga; no entanto, nenhuma destas alterações foi considerada no dimensionamento;
- c) o dimensionamento foi feito com base na condição de pH e temperatura em que a remoção do O_2 fosse mais difícil, no entanto, essa condição pode não ser a condição em que a remoção é mais necessária, que ocorre quando a velocidade de crescimento da microalga é máxima e depende para cada espécie de microalga; com este dimensionamento a remoção pode ser insuficiente na condição em que a remoção é mais necessária, portanto, seria necessário verificar se o sistema é capaz de remover, em qualquer condição de processo, a quantidade que precisa ser removida, mas esta quantidade não é fácil de ser determinada;
- d) o dimensionamento foi feito com base na produtividade do projeto do fotobiorreator, porém, não se sabe se esta produtividade de biomassa pode ser de fato alcançada, por causa das regiões de sombreamento.

O mais indicado é que a coluna e o comportamento de cultivo sejam dimensionados simultaneamente, utilizando um modelo matemático completo para o fotobiorreator. Este modelo deve incluir a transferência de massa gás-líquida, o fornecimento de luz em todos os ramais e a velocidade de crescimento da biomassa em função do CO_2 e da intensidade luminosa. O modelo deve considerar também, se possível, a cinética de formação de determinados produtos de interesse (como ácidos graxos), uma vez que as condições em que se obtém a produtividade de biomassa desejada podem não ser as mesmas para produtividade máxima destes produtos.

O ideal para que a produtividade de um fotobiorreator seja máxima é que a maior porcentagem do volume do fotobiorreator apresente velocidade de crescimento alta, ou seja, o volume do compartimento de cultivo deve ser maior do que o volume da coluna de gaseificação (CHISTI, 2007). Por outro lado, para um fotobiorreator em que a troca gasosa é limitada à coluna de gaseificação, o volume da coluna não pode ser muito menor do que o volume do compartimento de cultivo, para que a velocidade de crescimento não seja limitada pelo fornecimento de carbono e pela remoção de oxigênio. Portanto, existe uma proporção ideal entre os dois volumes que resultaria na maior produtividade de biomassa, mas, esta proporção só pode ser determinada com o modelo completo.

O dimensionamento apropriado do fotobiorreator, além de precisar do modelo matemático completo, necessita dos valores reais para a velocidade de crescimento das microalgas usadas no NPDEAS em função das condições de cultivo, da capacidade de fornecimento de CO_2 pelo gerador, e dos limites reais para as vazões das fases líquida e gasosa. A vazão líquida é limitada pela turbulência de escoamento, que pode danificar as células de microalgas ou os tubos do fotobiorreator, enquanto que a vazão gasosa é limitada pela capacidade do compressor de fornecer ar (ver seção 6.5.1).

A capacidade de fornecimento de CO_2 pelo gerador deve ser medida, mas, provavelmente, o gás de escape do gerador não deve ser suficiente para fornecer a quantidade de CO_2 necessária se for usado apenas o biodiesel obtido com as microalgas, independente da produtividade do fotobiorreator. O motivo é que cada tonelada de biomassa seca gerada no fotobiorreator necessita de 1,75 ton de CO_2 , mas rende apenas 0,3 ton de triglicerídios para a produção de biodiesel, considerando valores médios e sem considerar perdas no processo de absorção de CO_2 , de recuperação da biomassa e de obtenção do óleo a partir da biomassa. Este rendimento de triglicerídios não é suficiente para ser convertido em 1,75 ton de CO_2 gasoso.

8 CONSIDERAÇÕES FINAIS

8.1 CONCLUSÃO

O modelo matemático para a coluna de gaseificação de um fotobiorreator tubular desenvolvido no presente trabalho é mais flexível e confiável do que os modelos apresentados na literatura e pode ser usado no projeto de fotobiorreatores e no estudo das variáveis de processo. Apesar do modelo ter sido desenvolvido para meio sem sais e sem biomassa, foram propostas modificações que podem ser adotadas a fim de que o efeito da composição do meio seja incorporado no modelo.

A utilização do modelo para os dados de Nebdal *et al.* (2010) também mostrou que o k_{LaCO_2} não depende do pH, ao contrário das hipóteses não comprovadas apresentadas na literatura (LEE e PIRT, 1984). O pH influencia o fluxo de massa entre as fases através do gradiente de potencial químico entre as fases, porque o aumento do pH favorece o consumo de CO_2 nas reações de formação de HCO_3^- , de modo que o acúmulo de CO_2 dissolvido é menor, em comparação a valores de pH menores.

Por meio das simulações da coluna de gaseificação do NPDEAS, observou-se que:

- a) o aumento da velocidade superficial líquida resulta em menor tempo de retenção na coluna, o que normalmente, aumentaria a eficiência, mas, ao mesmo tempo, resulta na redução do *holdup* do gás e do k_La ; portanto, existe um valor ideal para esta velocidade, em que a eficiência de troca gasosa é máxima;
- b) o aumento da temperatura também apresentou duplo efeito sobre as eficiências das trocas gasosas, aumentando o k_La e diminuindo a solubilidade dos gases, de modo que as eficiências podem ser maiores em temperaturas maiores, se o efeito do k_La for maior do que o efeito da solubilidade, e vice-versa.

O dimensionamento da coluna de gaseificação do NPDEAS mostrou que o atual projeto da coluna é inadequado para atingir a produtividade desejada de $1,5 \text{ kg m}^{-3} \text{ dia}^{-1}$. Se não forem feitas modificações no compartimento de cultivo, esta

produtividade só poderá ser alcançada se for usado ar enriquecido com CO_2 e se forem utilizadas cinco colunas de gaseificação idênticas à atual.

8.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O modelo desenvolvido no presente trabalho apresenta grande potencial para ser utilizado na simulação e no dimensionamento de colunas de gaseificação de fotobiorreatores tubulares. No entanto, para que o modelo possa ser usado com confiança nos resultados, sugere-se que os seguintes estudos sejam realizados:

- a) simular o modelo considerando a variação de *holdup* do gás e da velocidade superficial da fase gasosa ao longo da altura da coluna, a fim de verificar o efeito de terem sido consideradas constantes;
- b) medir o *holdup* do gás e a viscosidade do meio de cultivo com microalgas, utilizado no NPDEAS, para verificar se as modificações feitas para o dimensionamento eram apropriadas (*holdup* 20% menor e viscosidade 10% maior do que os valores calculados);
- c) validar o modelo matemático com base nas medições descritas na seção 7.1.3, realizadas no fotobiorreator do NPDEAS em diferentes condições de processo (temperatura, vazão líquida e vazão gasosa);
- d) determinar os limites máximos para as vazões da fase líquida e da fase gasosa no fotobiorreator (itens (a) e (b) da seção 6.5.1) para refazer as simulações das trocas gasosas da coluna de gaseificação do NPDEAS e determinar a produtividade máxima teórica (equação (6.17)) que pode ser obtida se não for feita nenhuma modificação no fotobiorreator e se a transferência de massa for a etapa limitante;
- e) avaliar a composição do gás de escape do gerador do NPDEAS e a vazão de gás emitido;
- f) desenvolver um modelo completo para o fotobiorreator através da junção do modelo matemático desenvolvido para a coluna de gaseificação com um modelo para o compartimento de cultivo que preveja a intensidade luminosa no interior dos tubos e com um modelo para a cinética de crescimento em função da luminosidade. Se possível, utilizar um modelo

- para a cinética que também considere uma ou mais das seguintes variáveis: concentrações de CO_2 e de O_2 dissolvidos, pH e temperatura;
- g) validar o modelo completo para o fotobiorreator a partir de dados experimentais obtidos com o fotobiorreator atual do NPDEAS;
 - h) otimizar os parâmetros de processo do FBR do NPDEAS (vazão líquida, vazão gasosa e fração molar de CO_2 no ar de injeção), por meio de simulações com o modelo completo do FBR e com base na cinética de crescimento de uma das cepas estudadas no NPDEAS;
 - i) estudar possíveis modificações na estrutura do FBR do NPDEAS a fim de aumentar a produtividade volumétrica de biomassa, através de simulações com o modelo completo.

REFERÊNCIAS

- AKGERMAN, A.; GAINER, J.L. Predicting gas-liquid diffusivities. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 17, n. 3, p. 372-377, 1972.
- ALGATECH. Disponível em: < <http://www.algatech.com/astax.htm>>. Acesso em: 12/1/2012.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; ABDUL AZIZA, A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 7, p. 1999-2008, 2010.
- BABCOCK, R. W.; MALDA, J.; RADWAY, J.C. Hydrodynamics and mass transfer in a tubular airlift photobioreactor. **Journal of Applied Phycology**, v. 14, p. 169-184, 2002.
- BERENGUEL, M.; RODRIGUEZ, F.; ACIÉN, F.G.; GARCIA, J.L. Model predictive control of pH in tubular photobioreactors. **Journal of process control**, v. 14, p. 377-387, 2004.
- BERG, D.; PATTERSON, A. The high field conductance of aqueous solutions of carbon dioxide at 25°C. The true ionization constant of carbonic acid. **Journal of American Chemistry Society**, v. 75, n. 21, p. 5197-5200, 1953.
- BITOG, J.P. et al. Application of computational fluid dynamics for modeling and designing photobioreactors for microalgae production: a review. **Computer and Electronics in Agriculture**. v. 76, n. 2, p. 131-147, 2011.
- BOSMA, R.; VAN ZESSEN, E.; REITH, J. H.; TRAMPER, J.; WIJFFELS, R. H. Prediction of volumetric productivity of an outdoor photobioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 97, n. 5, p. 1108-1120, 2007.
- BOUSSIBA, S., VONSHAK, A., COHEN, Z., RICHMOND, A. **Procedure for large-scale production of astaxanthin from *Haematococcus***. US006022701A, Feb. 8, 2000.
- BOYADJIEV, C.; MERCHUK, J. C. On the modeling of an airlift photobioreactor. **Journal of Engineering Thermophysics**, v. 17, n. 2, p. 134-141, 2008.
- BRASIL. Conselho Nacional de Política Energética. Resolução n. 6 de 16 de setembro de 2009. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 out. 2009.

BRASIL. Lei n. 11.097, de 13 de janeiro de 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 13 jan. 2005.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal de biodiesel**. Brasília, 2011.

CARVALHO, A.P.; MALCATA, F. X. Transfer of carbon dioxide within cultures of microalgae: plain bubbling versus hollow-fiber modules. **Biotechnology Progress**, v. 17, p. 265-272, 2001.

CARVALHO, A. P.; SILVA, S. O.; BAPTISTA, J. M. Light requirements in microalgal photobioreactors: an overview of biophotonic aspects. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 89, p. 1275-1288, 2011.

CARVALHO, A.P.; MEIRELES, L.A.; MALCATA, F. X. Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. **Biotechnology Progress**, v. 22, p.1490-1506, 2006.

CELIZ, S. **An ode to chlorella | An H-superfood**. 2009. 1 fotografia, color. Disponível em: <<http://hlifemedia.com/2009/12/chlorella-an-h-superfood/>>. Acesso em: 12/05/2011.

CHEN, B. H. C.; CHEN, S. H. Diffusion of slightly soluble gases in liquids: measurement and correlation with implications on liquid structures. **Chemical Engineering Science**, v. 40, n. 9, p. 1735-1741, 1985.

CHISTI, M. Y. **Airlift Bioreactors**. Londres: Elsevier, 1989.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, n. 3, p. 126-131, 2008.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294-306, 2007.

CODDINGTON, P.; MACIAN, R. A study of the performance of void fraction correlations used in the context of drift-flux two-phase flow models. **Nuclear Engineering and Design**, v. 215, p. 199-216, 2002.

COLMAN, B.; HUERTAS, I. E.; BHATTI, S.; DASON, J. S. The diversity of inorganic carbon acquisition mechanisms in eukaryotic microalgae. **Functional Plant Biology**, v. 29, n. 2-3, p. 261-270, 2002.

CORNET, J. F.; DUSSAP, C. G.; GROS, J. B. Kinetics and energetics of photosynthetic micro-organisms in photobioreactors. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 59, p. 155-224, 1998.

CURITIBA. Disponível em: <<http://www.curitiba.pr.gov.br/conteudo/perfil-da-cidade-de-curitiba/174>>. Acesso em: 22/10/2011.

DEMIRBAS, A. Importance of biodiesel as transportation fuel. **Energy Policy**, v. 35, p. 4661-4670, 2007.

DERNER, R. B.; OHSE, S.; VILLELA, M.; CARVALHO, S. M. de; FETT, R. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, v.36, n. 6, p. 1959-1967, 2006.

EDWARDS, T. J.; MAURER, G.; NEWMAN, J.; PRAUSNITZ, J. M. Vapor-liquid equilibria in multicomponent aqueous solutions of volatile weak electrolytes. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 24, n. 6, p. 966-976, 1978.

EIGEN, M. Proton transfer, acid-base catálisis, and enzymatic hydrolysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 3, n. 1, p. 1-72, 1964.

ERICKSON, L. E.; CURLESS, C. E.; LEE, H. Y. Modeling and simulation of photosynthetic microbial growth. **Annals of the New York Academy of Sciences**, v. 506, p. 308-323, 1987.

ESTADOS UNIDOS. National Aeronautics and Space (NASA). **U.S. Standard Atmosphere**. 1976.

ESTADOS UNIDOS. U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Biomass Program. **National Algal Biofuels Technology Roadmap**. 2010.

FAN, L. H.; ZHANG, Y. T.; ZHANG, L.; CHEN, H. L. Evaluation of a membrane-sparged helical tubular photobioreactor for carbon dioxide biofixation by *Chlorella vulgaris*. **Journal of Membrane Sciences**, v. 325, p. 336-345, 2008.

FERNANDEZ, F. G. A. et al. Outdoor production of *Phaeodactylum tricornutum* biomass in a helical reactor. **Journal of Biotechnology**, v. 103, p. 137-152, 2003.

FERNANDEZ, F. G. A.; CAMACHO, F. G., PÉREZ, J. A. S.; SEVILLA, J. M. F. GRIMA, E. M.. A model for Light distribution and average solar irradiance inside outdoor tubular photobioreactors for microalgal mass culture. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 55, n. 5, p. 701-714, 1997.

FERREIRA, B. S.; FERNANDES, H. L.; REIS, A.; MATEUS, M. Microporous hollow fibres for carbon dioxide absorption: mass transfer model fitting and the supplying of carbon dioxide to microalgal cultures. **Journal of Chemistry Technology and Biotechnology**, v. 71, p. 61-70, 1998.

FRANK, M. J. W.; KUIPERS, J. A. M.; SWAAIJ, W. P. M. Diffusion coefficients and viscosities of CO₂ + H₂O, CO₂ + CH₃OH, NH₃ + H₂O, and NH₃ + CH₃OH liquid mixtures. **Journal of Chemistry Engineering Data**, v. 41, p. 297-302, 1996.

GIBBONS, B. H.; EDSALL, J. T. Rate of hydration of carbon dioxide and dehydration of carbonic acid at 25°C. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 238, n. 10, p. 3502-3507, 1963.

GONG, Y.; JIANG, M. Biodiesel production with microalgae as feedstock: from strains to biodiesel. **Biotechnology Letters**, n. 33, p. 1269-1284, 2011.

GREENWELL, H. C.; LAURENS, L. M. L.; SHIELDS, R. J.; LOVITT, R. W.; FLYNN, K. J. Placing microalgae on the biofuels priority list: A Review of the technological challenges. **Journal of the Royal Society Interface**, v. 7, n. 46, p. 703-726, 2010.

GRIMA, E. M.; FERNANDEZ, F. G. A.; CAMACHO, F. G., CHISTI, Y. Photobioreactors: light regime, mass transfer, and scaleup. **Journal of Biotechnology**, v. 70, p. 231-247, 1999.

GRIMA, E. M.; PEREZ, J. A. S.; CAMACHO, F. G.; MEDINA, A. R. Gas-liquid transfer of atmospheric CO₂ in microalgal cultures. **Journal of Chemistry Technology and Biotechnology**, v. 56, p. 329-337, 1993.

GUEDES, A.C.; AMARO, H. M.; MALCATA, F. X. Microalgae as sources of high added-value compounds – a brief review of recent work. **Biotechnology Progress**, v. 27, n. 3, p. 597-613, 2011.

HALL, D. O. et al. Outdoor helical tubular photobioreactors for microalgal production: modeling of fluid-dynamics and mass transfer and assessment of biomass productivity. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 82, n. 1, p. 62-73, 2003.

HARNED, H. S.; DAVIS, R. The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 65, n. 10, p. 2030-2037, 1943.

HARNED, H. S.; EMBREE, N. D. The temperature variation of ionization constants in aqueous solutions. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 56, n. 5, p. 1050-1053, 1934.

HARNED, H. S.; OWEN, B. B. **The physical chemistry of electrolytic solutions**. 3rd ed. London: Reinhold, 1958.

HIBIKI, T.; ISHII, M. Distribution parameter and drift velocity of drift-flux model in bubbly flow. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, n. 45, p. 707-721, 2002a.

HIBIKI, T.; ISHII, M. Interfacial area concentration of bubbly flow systems. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 3967-3977, 2002b.

HIBIKI, T.; ISHII, M. One-dimensional drift-flux model for two-phase flow in a large diameter pipe. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, n. 46, p. 1773-1790, 2003.

HIKITA, H.; ASAI, S.; ISHIKAWA, H.; SEKO, M.; KITAJIMA, H. Diffusivities of carbon dioxide in aqueous mixed electrolyte solutions. **The Chemical Engineering Journal**, v. 17, p. 77-80, 1979.

HO, C. S.; SMITH, M. D.; SHANAHAN, J. F. Carbon dioxide transfer in biochemical reactors. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 35, p. 83-125, 1987.

HO, C.; STURTEVANT, J. M. The kinetics of the hydration of carbon dioxide at 25°C. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 238, n. 10, 1963.

ISHII, M. One-dimensional drift-flux model and constitutive relations for relative motion between phases in various flow regimes. ANL-77e47. 1977.

JOHNSON, K. Carbon dioxide hydration and dehydration kinetics in seawater. **Limnology and Oceanography**, v. 27, n. 5, p. 849-855, 1982.

KADOYA, K.; MATSUNAGA, N.; NAGASHIMA, A. Viscosity and thermal conductivity of dry air in the gaseous phase. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 14, n. 4, p. 947-970, 1985.

KATAOKA, I.; ISHII, M. Drift flux model for large diameter pipe and new correlation for pool void fraction. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 30, n. 9, p. 1927-1939, 1987.

KDI. Disponível em: < <http://kdi-philippines.blogspot.com/2009/11/what-is-spirulina.html>>. Acesso em: 12/1/2012.

KHALIFAH, R. G. The carbon dioxide hydration activity of carbonic anhydrase. **The Journal of Biological Chemistry**, v. 246, n. 8, p. 2561-2573, 1971.

KUMAR, A.; YUAN, X.; SAHU, A. K.; ERGAS, S. J.; VAN LANGENHOVE, H.; DEWULF, J. A hollow fiber membrane photo-bioreactor for CO₂ sequestration from combustion gas coupled with wastewater treatment: A process engineering approach. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, n. 3, p. 387-394, 2010.

KURANO, N.; MIYACHI, S. Selection of microalgal growth model for describing specific growth rate-light response using extended information criterion. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 100, n. 4, p. 403-408, 2005.

LEE *et al.* CO₂ fixation by *Chlorella* KR-1 using flue gas and its utilization as a feedstuff for chicks. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 11, n. 5, p. 772-775, 2001.

LEE, T. L. C.; MARIÑO, G. E. G. Microalgae for “healthy” foods – Possibilities and challenges. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 9, p. 655-675, 2010.

LEE, Y. K.; PIRT, S. J. CO₂ absorption rate in an algal culture: Effecto of pH. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 34B, p. 28-32, 1984.

LI, D.; DUAN, Z. The speciation equilibrium coupling with phase equilibrium in the H₂O-CO₂-NaCl system from 0 to 250 °C, from 0 to 1000 bar, and from 0 to 5 molality of NaCl. **Chemical Geology**, v. 244, p. 730-751, 2007.

LI, J.; XU, N. S.; SU, W. W. Online estimation of stirred-tank microalgal photobiorreactor cultures based on dissolved oxygen measurement. **Biochemical Engineering Journal**, v. 14, p. 51-65, 2003.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Ed. 89 (versão eletrônica), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2009.

LOCKHART, R. W.; MARTINELLI, R. C. Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two component flow in pipes. **Chemical Engineering Progress**, v. 45, 1949.

LUTTMANN, R.; THOMA, M.; BUCHHOLZ, H.; SCHÜGERL, K. Model development, parameter identification, and simulation of the scp production process in air lift tower bioreactors with external loop I. **Computers and Chemical Engineering**, v. 7, n.1, p. 43-50, 1983.

MAEDA, M.; HISADA, O.; KINJO, Y.; ITO, K. Estimation of salt and temperature effects on iron product if water in aqueous solution. **The Chemical Society of Japan**, v. 60, p. 3233-3239, 1987.

McQUILLAN, K. W.; WHALLEY, P. B. Flow patterns in vertical two-phase flow. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 11, n. 2, p. 161-175, 1985.

MILLERO, F. J. The thermodynamics of the carbonate system in seawater. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 43, p. 1651-1661, 1979.

MISHIMA, K.; ISHII, M. Flow regime tansition criteria for upward two-phase flow in vertical tubes. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 27, n. 5, p. 723-737, 1984.

MOLINA, E.; FERNANDEZ, J.; ACIEN, F. G.; CHISTI, Y. Tubular photobioreactor design for algal cultures. **Journal of Biotechnology**, v. 92, p. 113-131, 2001.

NANOVOLTAIX. **Algae**. 2011. 1 fotografia, color. Disponível em: <<http://www.nanovoltaix.com/markets/algae.php>>. Acesso em: 26/04/2011.

NEBDAL, L.; CERVENY, J.; KEREN, N.; KAPLAN, A. Experimental validation of nonequilibrium model of CO₂ fluxes between gas, liquid medium, and algae in a flat-panel photobioreactor. **Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology**, v. 37, p. 1319-1326, 2010.

NELSON, D. L.; LEHNINGER, A. L.; COX, M. **Principles of biochemistry**. 4th ed. New York: W.H. Freeman, 2005.

NICKLIN, D. J. Two-phase bubble flow. **Chemical Engineering Science**, v. 17, p. 693-702, 1962.

OKADA, S.; MURAKAMI, M.; YAMAGUCHI, K. Hydrocarbon production by the Yayoi, a new strain of the green microalga *Botryococcus braunii*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 67, n. 1-2, p. 79-86, 1997.

OTHMER, D. F.; THAKAR, M. S. Correlating diffusion coefficients in liquids. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 45, n. 3, p. 589-593, 1953.

PERRY'S Chemical Engineers' Handbook. Ed. 7, versão eletrônica, 1989.

PINSENT, B. R. W.; PEARSON, L.; ROUGHTON, F. J. W. The kinetics of combination of carbon dioxide with hydroxide ions. **Transactions of Faraday Society**, v. 52, p. 1512-1520, 1956.

PLUMMER, L. N.; BUSENBERG, E. The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and an evaluation of aqueous modelo for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, p. 1011-10040, 1982.

POCKER, Y.; BJORKQUIST, D. W. Stopped-flow studies of carbon dioxide hydration and bicarbonate dehydration in H₂O and D₂O. **Journal of American Chemistry Society**, v. 99, n. 20, p. 6537-6543, 1977.

POSTEN, C. Design principles of photo-bioreactors for cultivation of microalgae. **Engineering in Life Sciences**, v. 9, n. 3, 2009.

POWER PLANT CCS. **Algae cultivation systems**. 2010. 1 fotografia, color. Disponível em: <http://www.powerplantccs.com/ccs/cap/fut/alg/algae_cultivation_systems.html>. Acesso em: 26/04/2011.

PROTIST. Disponível em <<http://protist.i.hosei.ac.jp/PDB/Images/Chlorophyta/Scenedesmus/index.html>>. Acesso em: 22/10/2011.

PULZ, O. Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 57, p. 287-293, 2001.

PULZ, O.; SCHEIBENBOGEN, K. Photobioreactors: Design and performance with respect to light energy input. **Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology**, v. 59, p. 123-152, 1998.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases and liquids**. Ed. 4, Nova Iorque: São Paulo: McGraw-Hill, 1987.

RICHARD, M. G. **15 Algae biofuels startups to watch**. 2008. 1 fotografia, color. Disponível em: <<http://www.treehugger.com/files/2008/03/15-algae-biofuels-energy.php>>. Acesso em: 26/04/2011.

RIGOBELLO-MASINI, M.; MASINI, J. C. Application of modified Gran functions and derivative methods to potentiometric acid titration studies of the distribution of inorganic carbon species in cultivation medium of marine microalgae. **Analytica Chimica Acta**, v. 448, p. 239-250, 2001.

ROUGHTON, F. J. W. The kinetics and rapid thermochemistry of carbonic acid. **Journal of American Chemistry Society**, v. 63, p. 2930-2934, 1941.

ROUHANI, S. Z.; AXELSSON, E. Calculation of void volume fraction in the subcooled and quality boiling regions. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v. 13, p. 383-393, 1970.

ROYCE, P. N. C.; THORNHILL, N. F. Estimation of dissolved carbon dioxide concentrations in aerobic fermentations. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 37, n. 11, p. 1680-1686, 1991.

RUBIO, F. C.; GARCIA, J. L.; MOLINA, E.; CHISTI, Y. Steady-state axial profiles of dissolved oxygen in tall bubble column bioreactors for algal culture. **Chemical Engineering Science**, v. 54, p. 1711-1723, 1999.

RYU, H. J.; OH, K. K. Optimization of the influential factors for the improvement of CO₂ utilization efficiency and CO₂ mass transfer rate. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, p. 471-475, 2009.

SATYANARAYANA, K. G.; MARIANO, A. B.; VARGAS, J. V. C. A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials. **International Journal of Energy Research**, v.35, p. 291-311, 2011.

SCHLEGEL, J.; HIBIKI, T.; ISHII, M. Development of a comprehensive set of drift-flux constitutive models for pipes of various hydraulic diameters. **Progress in Nuclear Energy**, v. 52, p. 666-677, 2010.

SCRAGG, A. H.; ILLMAN, A. M.; CARDEN, A.; SHALES, S. W. Growth of microalgae with increased calorific values in a tubular bioreactor. **Biomass and Bioenergy**, v. 23, p. 67-73, 2002.

SHANG, H.; SCOTT, J. A.; SHEPERD, S. H.; ROSS, G. M. A dynamic thermal model for heating microalgae incubator ponds using off-gas. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 4591-4597, 2010.

SHEDLOVSKY, T.; MacINNES, D. A. The first ionization constant of carbonic acid, 0 to 38°, from conductance measurements. **Journal of American Chemistry Society**, v. 57, p. 1705-1710, 1935.

SIRS, J. A. Electrometric stopped flow measurements of rapid reactions in solution. **Transactions of the Faraday Society**, n. 54, p. 201-206, 1958.

SOBCZUK, T. M.; CAMACHO, F.G.; RUBIO, F. C.; FERNANDEZ, F.G.A.; GRIMA, E. M. Carbon dioxide uptake efficiency by microalgal cultures in tubular airlift photobioreactors. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 67, n. 4, p.465-475, 2000.

SOCOL, C. R. **Microalgae biomass and proteins production involves culturing microalgae obtained from vinasse using carbon dioxide as source raw material for culturing microalgae**. BR200804611-A2, 2010.

SPALDING, M. H.; PORTIS Jr., A. R. A model of carbon dioxide assimilation in *Chlamydomonas reinhardtii*. **Planta**, v. 164, p. 308-320, 1985.

SUBRAMANIAN, G.; UMA, L. Cyanobacteria in pollution control. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 55, n. 8-9, p. 685-692, 1996.

TALBOT, P.; GORTARES, M. P.; LENCKI, R. W.; NOÛE, J. Absorption of CO₂ in algal mass culture systems: a different characterization approach. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 37, p. 834-842, 1991.

TANAKA, M.; GIRARD, G.; DAVIS, R; PEUTO, A.; BIGNELL, N. Recommended table for the density of water between 0 °C and 40 °C on recent experimental reports. **Metrologia**, v. 38, p. 301-309, 2001.

TANS, P.; KEELING, R. **Scripps Institution of Oceanography** Disponível em: <<http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/#mlo>>. Acesso em: 22/10/2011.

TIKOO, V.; SCRAGG, A. H.; SHALES, S. W. Degradation of pentachlorophenol by microalgae. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 68, n. 4, p. 425-431, 1997.

TREDICI, M. R.; CARLOZZI, P.; ZITTELLI, G. C.; MATERASSI, R. A ventricular alveolar panel (VAP) for outdoor mass cultivation of microalgae and cyanobacteria. **Bioresource Technology**, v. 38, p. 153-159, 1991.

TREDICI, M. R.; ZITTELLI, G. C.; BENEMANN, J. R. A tubular integral gas exchange photobioreactor for biological hydrogen production - Preliminary cost analysis.

Trabalho apresentado no: International Conference on Biological Hydrogen Production, Waikoloa, 1997.

UGWU, C. U.; OGBONNA, J. C.; TANAKA, H. Improvement of mass transfer characteristics and productivities of inclined tubular photobioreactors by installation of internal static mixers. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 58, p. 600-607, 2002.

VARGAFTIK, N. B.; VOLKOV, B. N.; VOLJAK, L. D. International tables of the surface tension of water. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 12, n. 3, p. 817-820, 1987.

WANG, X.; CONWAY, W.; BURNS, R.; McCANN, N.; MAEDER, M. Comprehensive study of the hydration and dehydration reactions of carbon dioxide in aqueous solution. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 1734-1740, 2010.

WATANABE, Y.; SAIKI, H. Development of a photobioreactor incorporating *Chlorella* sp. for removal of CO₂ in stack gas. **Energy Conversion and Management**, v. 38, p. S499-503, 1997.

WELSH, S. A.; GHIAAISAAN, S. M.; ABDEL-KHALIK, S. I. Countercurrent gas-pseudoplastic liquid two-phase flow. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, p. 1083-1093, 1999.

WILHELM, E.; BATTINO, R.; WILCOCK, R. J. Low-pressure solubility of gases in liquid water. **Chemical Reviews**, v. 77, n.2, p. 219-262, 1977.

WILKE, C. R.; CHANG, P. Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions. **American Institute of Chemical Engineers Journal**, v. 1, n. 2, p. 264-270, 1955.

WISSBRUN, K. F.; FRENCH D. M.; PATTERSON Jr., A. The true ionization constant of carbon acid in aqueous solution from 5 to 45°. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 58, p. 693-695, 1954.

ZHANG, K.; KURANO, N.; MIYACHI, S. Optimized aeration by carbon dioxide gas for microalgal production and mass transfer characterization in a vertical flat-plate photobioreactor. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 25, p. 97-101, 2002.

ZUBER, N.; FINDLAY, J. A. Average volumetric concentration in two-phase flow systems. **Journal of Heat Transfer**, v. 87, p. 453-468, 1965.

APÊNDICE 1

Este apêndice descreve a dedução do balanço de massa desenvolvido para a coluna de gaseificação, com base nas simplificações descritas na seção 4.1.

Considerando que o escoamento é unidirecional em x e as composições das fases são homogêneas em r e θ , há apenas convecção e difusão em x na fase líquida e na fase gasosa, cujos fluxos de massa são definidos pelas equações (0.1) a (0.4).

$$j_{L,i}^c \Big|_x = (v_L C_i) \Big|_x \quad (0.1)$$

$$j_{G,i}^c \Big|_x = (v_G C_{G,i}) \Big|_x \quad (0.2)$$

$$j_{L,i}^d \Big|_x = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \Big|_x \quad (0.3)$$

$$j_{G,i}^d \Big|_x = -D_{i,G} \frac{\partial C_{G,i}}{\partial x} \Big|_x \quad (0.4)$$

nas quais $j_{L,i}^c$ é o fluxo de massa do componente i na fase líquida promovido pela convecção ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), $j_{G,i}^c$ é o fluxo de massa do componente i na fase gasosa promovido pela convecção ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), $j_{L,i}^d$ é o fluxo de massa do componente i na fase líquida promovido pela difusão ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) e $j_{G,i}^d$ é o fluxo de massa do componente i na fase gasosa promovido pela difusão ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

Além dos fluxos convectivos e difusivos, também há a vazão de massa de CO_2 e O_2 na interface, descrito pela equação (0.5):

$$\dot{m}_{GL,i} = k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.5)$$

na qual $\dot{m}_{GL,i}$ é a vazão mássica do componente i na interface gás-líquido ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$).

As reações biológicas e as reações de solubilização do CO_2 fase líquida completam os fenômenos que ocorrem na coluna de gaseificação (FIGURA A1).

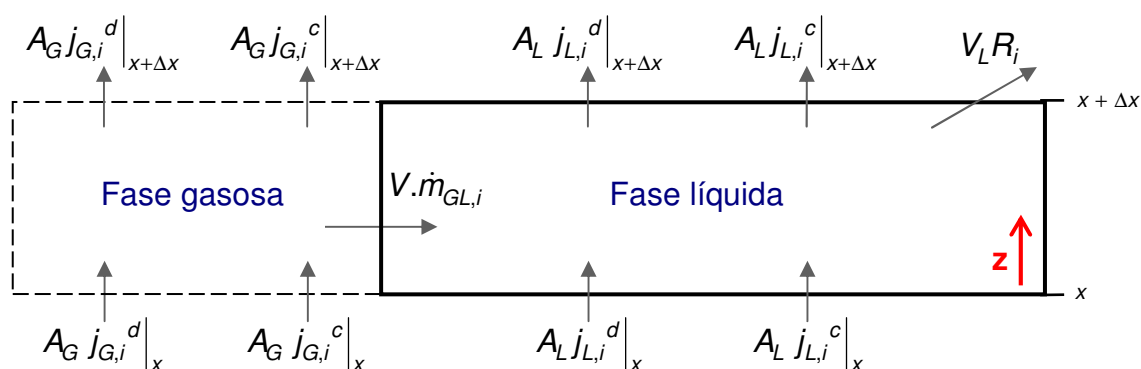


FIGURA A1 - FLUXOGRAMA DE FENÔMENOS FÍSICOS E QUÍMICOS
CONSIDERADOS NO DESENVOLVIMENTO DO BALANÇO DE
MASSA DA COLUNA DE GASEIFICAÇÃO

Com base nos fenômenos representados na FIGURA A1, o balanço de massa de um componente i na fase líquida do colume de controle é descrito matematicamente pela equação (0.6):

$$\frac{d(C_i V_L)}{dt} = j_{L,i}^c|_x \cdot A_L - j_{L,i}^c|_{x+\Delta x} \cdot A_L + j_{L,i}^d|_x \cdot A_L - j_{L,i}^d|_{x+\Delta x} \cdot A_L + R_i \cdot V_L + \dot{m}_{GL,i} \cdot V \quad (0.6)$$

na qual A_L é a área transversal correspondente à fase líquida (m^2).

Considerando que o volume da fase líquida, V_L , é dado pela equação (0.7):

$$V_L = A_L \cdot \Delta x = A(1 - \varepsilon) \Delta x \quad (0.7)$$

a equação (0.7) pode ser re-escrita na equação (0.8):

$$\begin{aligned} A \cdot \Delta x \frac{d(C_i(1 - \varepsilon))}{dt} = & A \left\{ [(1 - \varepsilon) v_L C_i] \Big|_x - [(1 - \varepsilon) v_L C_i] \Big|_{x+\Delta x} \right\} + \\ & A \cdot D_i \left\{ - \left[(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] \Big|_x + \left[(1 - \varepsilon) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] \Big|_{x+\Delta x} \right\} + R_i \cdot A \cdot \Delta x (1 - \varepsilon) + \\ & k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \cdot A \cdot \Delta x \end{aligned} \quad (0.8)$$

Ao dividir a equação pelo volume total do volume de controle ($A \cdot \Delta x$) e aplicar o limite com Δx tendendo a 0, obtém-se a equação (0.9):

$$\begin{aligned} \frac{\partial(C_i(1 - \varepsilon))}{\partial t} = & \frac{\partial}{\partial x} ((1 - \varepsilon) v_L C_i) + \\ & \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i (1 - \varepsilon) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + R_i (1 - \varepsilon) + k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \end{aligned} \quad (0.9)$$

Considerando que a velocidade superficial é dada pela equação (0.10) e é constante em x , e a variação da difusividade é desprezível em x , obtém-se a equação (0.11):

$$u_L = (1 - \varepsilon) v_L \quad (0.10)$$

$$\frac{\partial(C_i(1 - \varepsilon))}{\partial t} = -u_L \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial}{\partial x} \left((1 - \varepsilon) \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + R_i(1 - \varepsilon) + k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.11)$$

Para a fase gasosa, foi empregado o mesmo raciocínio e obteve-se a equação (0.12):

$$\frac{\partial(C_{G,i} \varepsilon)}{\partial t} = -\frac{\partial(u_G C_{G,i})}{\partial x} + D_{i,G} \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial C_{G,i}}{\partial x} \right) - k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.12)$$

A equação da fase gasosa pode ser re-escrita em função da pressão parcial, uma vez que a lei dos gases ideais é válida, obtendo a equação (0.13):

$$\frac{\partial(y_i P(x) \varepsilon)}{\partial t} = -\frac{\partial(u_G y_i P(x))}{\partial x} + D_{i,G} \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon \frac{\partial(y_i P(x))}{\partial x} \right) - k_L a_i RT (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.13)$$

Desprezando a difusão em x e considerando o regime pseudoestacionário, as equações (0.11) e (0.13) são simplificadas nas equações (0.14) e (0.15), respectivamente:

$$u_L \frac{\partial C_i}{\partial x} = \dot{R}_i(1 - \varepsilon) + k_L a_i (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.14)$$

$$\frac{\partial(u_G y_i P(x))}{\partial x} = -k_L a_i RT (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.15)$$

A equação da fase gasosa pode ser simplificada novamente, substituindo a velocidade superficial pela linear, que é constante em x , e, em seguida, aplicando a regra da cadeia:

$$\varepsilon P(x) \frac{\partial(y_i)}{\partial x} + y_i \frac{\partial(\varepsilon P(x))}{\partial x} = -\frac{k_L a_i RT}{v_G} (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.16)$$

Considerando a lei dos gases ideais e a definição de *holdup*, é válida a expressão (0.17):

$$\varepsilon P(x) = \frac{nRT}{V} \quad (0.17)$$

na qual n é o número de mols na fase gasosa no interior da coluna (mols).

Considerando que a variação no número de mols com a altura é desprezível e que a variação no *holdup* é oriunda exclusivamente da variação na pressão, a

expressão (0.17) é constante na direção x , portanto, a equação anterior pode ser simplificada e obtém-se:

$$\frac{\partial(y_i)}{\partial x} = -\frac{k_L a_i RT}{u_G P(x)} (C_{G,i}^* - C_i) \quad (0.18)$$

APÊNDICE 2

Este apêndice descreve a dedução das equações para as velocidades de reação, com base na descrição da seção 4.2.

Os equilíbrios das reações de ionização do ácido carbônico, do bicarbonato e da molécula da água são atingidos rapidamente, de maneira que as equações algébricas (0.19) e (0.21) são válidas em qualquer instante do processo:

$$K_2 = \frac{C_H \cdot C_{HCO_3}}{C_{H_2CO_3}} \quad (0.19)$$

$$K_5 = \frac{C_H \cdot C_{CO_3}}{C_{HCO_3}} \quad (0.20)$$

$$K_w = C_H \cdot C_{OH} \quad (0.21)$$

As velocidades de reação dos componentes do sistema correspondem matematicamente às derivadas de suas concentrações em relação ao tempo, de modo que, as propriedades das derivadas são válidas para as velocidades de reação de qualquer componente (R_i). Considerando o ácido carbônico como exemplo, ao multiplicar os dois termos da equação (0.19) pela concentração do ácido e, em seguida, aplicar a derivada em relação ao tempo, obtém-se a equação (0.22) em função das velocidades de reação:

$$K_2 R_{H_2CO_3} = C_H \cdot R_{HCO_3} + C_{HCO_3} \cdot R_H \quad (0.22)$$

Ao fazer o mesmo procedimento com as equações de equilíbrio do bicarbonato e da água, obtém-se as equações (0.23) e (0.24):

$$R_{CO_3} = \frac{K_5}{C_H} R_{HCO_3} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} R_H \quad (0.23)$$

$$R_{OH} = -\frac{K_w}{C_H^2} R_H \quad (0.24)$$

A velocidade de reação R_B foi definida arbitrariamente como a soma das velocidades de reação do ácido carbônico, do bicarbonato e do carbonato, segundo a equação (0.25):

$$R_B = R_{H_2CO_3} + R_{HCO_3} + R_{CO_3} = C_{CO_2} (k_1 + k_3 + C_{OH} k_4) - C_{HCO_3} \left(C_H \left(\frac{k_{-1}}{K_2} + k_{-3} \right) + k_{-4} \right) \quad (0.25)$$

Ao substituir as equações (0.22) e (0.23) na equação (0.25), obtém-se a equação (0.26):

$$R_B = \left(\frac{C_H \cdot R_{HCO_3} + C_{HCO_3} \cdot R_H}{K_2} \right) + (R_{HCO_3}) + \left(\frac{K_5}{C_H} R_{HCO_3} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} R_H \right) \quad (0.26)$$

que pode ser simplificada na equação (0.27):

$$R_B = \left(\frac{C_H}{K_2} + 1 + \frac{K_5}{C_H} \right) R_{HCO_3} + \left(\frac{C_{HCO_3}}{K_2} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} \right) R_H \quad (0.27)$$

O balanço de cargas no meio, por sua vez, é determinado pela equação (0.28):

$$R_{HCO_3} + 2 \cdot R_{CO_3} + R_{OH} - R_H = 0 \quad (0.28)$$

Ao substituir as equações (0.22) a (0.24) na equação do balanço de cargas, obtém-se a equação (0.29):

$$R_{HCO_3} + \left(\frac{2K_5}{C_H} R_{HCO_3} - \frac{2C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} R_H \right) - \frac{K_w}{C_H^2} R_H - R_H = 0 \quad (0.29)$$

A partir desta equação, é possível relacionar a velocidade de reação do bicarbonato com a velocidade de reação do próton, segundo a equação (0.30):

$$R_{HCO_3} = \frac{\left(1 + \frac{2C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} + \frac{K_w}{C_H^2} \right)}{\left(1 + \frac{2K_5}{C_H} \right)} R_H \quad (0.30)$$

Após substituir a equação (0.30) na equação (0.27) e fazer algumas simplificações, obtém-se a equação (0.31), que pode ser usada para calcular a velocidade de reação do próton com base na velocidade R_B :

$$R_H = \frac{R_B}{\left[\frac{\left(\frac{C_H}{K_2} + 1 + \frac{K_5}{C_H} \right) \left(1 + \frac{2C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} + \frac{K_w}{C_H^2} \right)}{\left(1 + \frac{2K_5}{C_H} \right)} + \left(\frac{C_{HCO_3}}{K_2} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} \right) \right]} \quad (0.31)$$

$$R_{HCO_3} = \frac{R_B}{\left[\left(\frac{C_H}{K_2} + 1 + \frac{K_5}{C_H} \right) + \frac{\left(1 + \frac{2K_5}{C_H} \right) \left(\frac{C_{HCO_3}}{K_2} - \frac{C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} \right)}{\left(1 + \frac{2C_{HCO_3} K_5}{C_H^2} + \frac{K_w}{C_H^2} \right)} \right]} \quad (0.32)$$

A equação (0.32) para a velocidade de reação do bicarbonato é obtida substituindo a equação (0.31) na equação (0.30).